

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS
HEBDOMADAIRES
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PÉRPÉTUELS.

— / 203

TOME DEUX CENT-TROISIÈME.

JUILLET — DÉCEMBRE 1936.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1936

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 JUILLET 1936.

PRÉSIDENCE DE M. FÉLIX MESNIL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 1^{er} juillet 1936, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **ROBERT ESNAULT-PELTERIE** pour occuper dans la Division des Applications de la Science à l'Industrie la place vacante par le décès de M. *J. Rey*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **ROBERT ESNAULT-PELTERIE** prend place parmi ses Confrères.

M. le **PRÉSIDENT** annonce à l'Académie qu'à l'occasion de la Fête nationale, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 15 juillet au lieu du lundi 13.

M. P. **LANGEVIN** fait hommage à l'Académie, au nom de la Société des Amis de **PAUL PAINLEVÉ**, d'un exemplaire du volume qui vient d'être publié par cette Société sous le titre *Paul Painlevé, paroles et écrits*.

Préparé par les soins de MM. **PIERRE APPELL** et **RAYMOND ARASSE**, ce volume, en dehors de deux notices, l'une de P. **LANGEVIN** sur *Le Savant*, et de J. **PERRIN** sur *L'homme* que fut Paul Painlevé, est essentiellement composé par un choix de conférences, de discours et d'articles formant un tableau très complet de l'activité scientifique et humaine de notre illustre et regretté Confrère. On y trouve, en particulier, son admirable discours du tri-centenaire de Pascal, sa conférence à la Société astronomique du 14 juin 1922 sur l'histoire de l'Astronomie, son discours de 1890 si actuel encore aujourd'hui, *La Science vaut-elle l'effort scientifique?*, des notices sur **HENRI POINCARÉ**, **CHARLES RICHET**, **DANIEL BERTHELOT**, **ÉMILE PICARD**, **PAUL APPELL**, **RENÉ QUINTON**, **ALBERT EINSTEIN**, et, correspondant à l'évolution progressive de Painlevé des sciences abstraites vers leurs applications, diverses interventions relatives à l'aviation. Toute une vie, si diversement active et féconde, se trouve évoquée dans ce Livre.

PÉTROGRAPHIE. — *Structure réticulée de la silice, observée dans des phtanites précambriens et des phosphates suessoniens.* Note ⁽¹⁾ de **M. LUCIEN CAYEUX**.

Rien n'est variable comme la silice développée en milieu sédimentaire. De ses multiples représentants, l'opale est de beaucoup le plus important à ce point de vue, de par ses nombreuses modalités visibles au microscope. D'indifférenciée qu'elle est le plus souvent, elle passe par les transitions les plus ménagées à de l'opale convertie en globules microscopiques, parfaits, isolés dans un fond de calcédonite. Et ces globules, loin d'être toujours pareils à eux-mêmes, peuvent être homogènes, ou pourvus d'un noyau, voire même différenciés en une série de couches concentriques. Toutes ces manières d'être s'observent normalement dans le groupe des gaizes, des spongolithes et des cherts, et à l'état plutôt accidentel dans des phtanites proprement dits et des phosphates. Quant aux autres types, tels que la calcédonite et le quartz, pour ne citer que les principaux, ils

⁽¹⁾ Séance du 29 juin 1936.

interviennent dans une très faible mesure, en dehors du groupe des grès, pour diversifier la structure des roches au microscope.

L'étude de phtanites précambriens de la région de Bréhec (Finistère) ⁽¹⁾ et de phosphates, dits *suessoniens*, de Metlaoui (Tunisie) m'a fait connaître un nouveau facies de la silice, caractérisé par une *structure réticulée*.

1° L'exemple de phtanites, répondant rigoureusement au type d'Haüy, est particulièrement instructif, en raison de la généralité que peut revêtir la structure en question. Des préparations sont caractérisées en tous points par un réseau à mailles polygonales mesurant de 0^{mm},01 à 0^{mm},03 d'ouverture. Ledit réseau est discernable aux faibles grossissements tant il est net. Par sa régularité, il rappelle souvent celui des Radiolaires à petites mailles, sauf à dire qu'il existe dans toute la masse de la roche, et non sur un plan déterminé. Une structure très différenciée de la roche-mère n'est pas un obstacle à son développement. Celle-ci est-elle bréchoïde, et riche en morceaux de phtanites remaniés, on l'observe sans la moindre discontinuité, comme si le milieu était homogène. Il est de toute évidence que cette structure réticulée est d'origine inorganique et secondairement acquise. En l'espèce, elle résulte de la combinaison de deux silices, l'une incolore très cryptocristalline, constituant le réseau, et l'autre, isotrope, de teinte grise, remplissant les mailles. La première se résout en éléments tellement exigus qu'il est impossible de les identifier en toute certitude, mais il n'y a d'hésitation qu'entre le quartz et la calcédonite. Quant à la seconde, elle se rapporte à l'opale.

2° Un échantillon de la couche phosphatée n° 2 de Metlaoui, composée de grains de phosphate de chaux ordinairement contigus, possède une gangue de structure très aberrante. Dans tous les espaces qui résultent de la juxtaposition imparfaite des éléments phosphatés, il s'est développé un réseau de même type que celui des phtanites mais moins apparent. Pour le faire ressortir clairement, il est nécessaire de l'analyser avec le condenseur très baissé, ou supprimé, et un grossissement d'environ 150 diamètres. Plus petites que dans les phtanites, les mailles mesurent en moyenne 5^μ-6^μ d'ouverture. Du fait que ce réseau se détache en jaune pâle, d'un ton à peine différent de celui du phosphate, on est tenté de lui attribuer la composition des grains, d'autant plus que la matière constituante est non moins isotrope que le phosphate de la roche. Mais l'emploi du procédé Becke

(1) Ces phtanites, qui gisent en galets à la base du Cambrien, m'ont été procurés par M. Y. Milon.

fait apparaître une différence de réfringence, beaucoup trop accentuée, entre les grains et le réseau, pour que leur composition soit identique. En réalité, le réseau est en opale. C'est la même substance qui remplit les mailles avec une teinte grisâtre, et une structure d'aspect finement radié, du moins par places, en quoi elle rappelle très exactement la physionomie des perles de silice monoréfringente de certaines roches du groupe des gaizes et des cherts. Bref, dans le cas envisagé, et par exception, tout le ciment est formé d'opale réalisant deux faciès distincts.

Si un pareil réseau se développait à une moindre échelle, dans une plage très limitée par exemple, aussi bien dans les phthanites que dans les phosphates, on ne manquerait pas de lui attribuer une origine organique, et l'on se croirait fondé à la rapporter à des algues.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le rendement des plantes vertes en fonction de la teneur de l'atmosphère en oxygène.* Note de M. **MARIN MOLLIARD**.

J'ai montré ⁽¹⁾ comment le poids de substance sèche élaborée dans un temps donné s'abaissait régulièrement lorsque la teneur de l'atmosphère en oxygène augmentait par rapport à la valeur qu'elle présente dans l'air et l'importance des modifications était telle qu'aucune cause d'erreur ne paraissait pouvoir intervenir.

Mais mes expériences comportaient des cultures auxquelles correspondaient des atmosphères dont le taux en oxygène n'était que de 5 pour 100 ou de 1 pour 100; des Radis mis à se développer dans une atmosphère chargée de 1 pour 100 de gaz carbonique, constamment renouvelée, et sur un milieu minéral gélosé, présentaient, au bout de 40 jours, les récoltes suivantes, évaluées en poids de substance sèche :

Teneur en oxygène (en pour 100).....	1	5	20	40	60	80
Poids de la substance sèche (en mg).....	201	226	144	61	21	14

l'amande des graines utilisées présentant un poids moyen de 9^{mg}, 1. On était donc conduit à envisager pour une teneur en oxygène de 5 pour 100 une récolte de $226/144 = 1,57$ au lieu de 1 pour la teneur réalisée dans l'air; ce maximum très important constituait un fait nouveau et je n'ai pas

(1) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1160.

voulu le publier avant de m'être assuré qu'il n'était pas apparu sous l'intervention d'un facteur négligé; peut-être en particulier les différentes cultures n'avaient-elles pas reçu la même quantité de lumière au cours de leur développement.

J'ai repris en conséquence cette année les mêmes expériences en me mettant à l'abri de la cause d'erreur possible; les diverses séries de cultures étaient disposées sur la même surface verticale exposée au Nord, qui avait été précédemment utilisée, mais elles y occupaient dans les deux expériences successives qui ont été réalisées des emplacements différents; chaque groupe de cultures correspondant à une teneur déterminée en oxygène se trouvait ainsi exposée à des intensités lumineuses différentes, en admettant que cette inégalité soit réalisée sur le mur qui servait d'appui aux cultures.

Or, dans la deuxième expérience, pour laquelle la teneur en oxygène a été de 1, 5, 10, 20, 30, 40 pour 100, j'ai obtenu des résultats qui concordent de tout point avec les précédents. Aucune des plantes n'ayant à sa disposition que du gaz carbonique comme source de carbone ne présentait de tubérisation pour une teneur en oxygène égale ou supérieure à 20 pour 100; par contre les plantes soumises à une pression en oxygène faible tubérisaient abondamment; elles étaient d'autre part nettement plus développées et d'un vert plus intense; au bout de 45 jours les poids moyens de substance fraîche et de substance sèche, correspondant à 10 échantillons, étaient les suivants :

Teneur pour 100 en oxygène.....	1	5	10	20	30	40
Poids (en gr.) de la substance fraîche.	2,377	2,813	2,841	2,406	1,968	1,351
Poids (en gr.) de la substance sèche...	0,196	0,223	0,205	0,153	0,107	0,073
Teneur pour 100 en substance sèche..	8,28	7,94	7,21	6,36	5,43	5,40

On retrouve un maximum de récolte pour une teneur en oxygène voisine de 5 pour 100, très nettement inférieure en tout cas à 20 pour 100; pour 1 pour 100 il y a encore baisse manifeste de la récolte qui tombe à 0 lorsque l'oxygène vient à faire complètement défaut.

On obtient pour la teneur en oxygène de 5 pour 100 une récolte qui se trouve être $223/153 = 1,45$ fois plus forte que pour la teneur normale et il est intéressant d'observer qu'en présence de 1 pour 100 de gaz carbonique ce n'est pas pour la teneur en oxygène correspondant aux conditions naturelles que le développement maximum se trouve réalisé.

Constatons d'autre part que le taux de la substance sèche augmente régulièrement par rapport à la substance fraîche quand la teneur en oxygène diminue.

Dans une troisième série d'expériences, pour laquelle j'ai effectué une nouvelle répartition des cultures à la surface du même emplacement que précédemment, le développement des plantes se comporte exactement de la même manière.

La production de la substance sèche dépend évidemment d'une série de réactions chimiques et la question se pose de savoir comment chacune d'elles est influencée par le taux de l'oxygène; mais dès maintenant les teneurs relativement élevées en oxygène apparaissent comme ayant une action défavorable sur le pigment chlorophyllien qui se trouve subir une oxydation marquée; ce fait est en rapport avec la coloration des feuilles qui sont d'un vert d'autant plus intense que la pression de l'oxygène se rapproche de 5 pour 100.

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Nouvelles recherches sur la morphologie et la physiologie des Azotobacter du sol.* Note de M. SERGE WINOGRADSKY.

Les recherches sur le groupe des Azotobacter, suivies par un grand nombre de microbiologistes au cours de la dernière trentaine d'années, ont apporté la démonstration décisive de la faculté de ces microbes de fixer l'azote moléculaire en pullulant sur des milieux de laboratoire. Cet important résultat acquis, la question se posait de savoir quelle est la conjoncture de leur activité au sein du milieu naturel. Car il est évident que des expériences en culture pure sur des milieux sucrés, quelque nombreuses et soignées qu'elles soient, n'en peuvent donner aucune idée. Dans ce cas, comme dans tous les autres problèmes de l'Agrobiologie traités par les méthodes courantes de la Microbiologie générale, le point de vue œcologique faisait totalement défaut.

Nous avons tenté de l'introduire dans nos recherches en nous servant d'une méthode qui permet de suivre le comportement de la communauté microbienne du sol sur des plaques de gel silicique imprégnées de substances déterminées, pourvues ou non d'azote combiné (¹). Le manque de cet azote s'est imposé comme la première condition de l'apparition des Azotobacter sur les milieux. Quant aux aliments offerts, ce n'était pas les glucides qui favorisaient leur prédominance, mais des substances d'une valeur nutri-

(¹) *Ann. Institut Pasteur*, 48, 1932, p. 89.

tive inférieure, notamment les alcools et acides de la série grasse à 2-4 atomes de carbone : alcool éthylique, alcool butylique normal, acétate, propionate, butyrate, qui sont les derniers déchets des fermentations les plus banales. Le gel, pourvu de l'un de ces composés, comme seule matière énergétique, en même temps que privé d'azote, était envahi exclusivement par les *Azotobacter*, qui refoulaient tout le reste de la microflore, si nombreuse et variée, du sol; tandis qu'en présence d'azote ammoniacal ou nitrique, ou d'une dose de sucre, ces microbes avaient toujours plus ou moins le dessous.

Il a été inattendu de trouver le même effet avec le benzoate, à condition de s'en tenir à des doses faibles, comme du reste, avec tous les autres produits, en imitant en cela les conditions qui dominent dans le sol. Le fait est œcologiquement intéressant, car cet acide a été constaté dans le sol, où il doit probablement son origine à la décomposition de la lignine.

Ces premières observations indiquaient la ligne à suivre dans l'étude de l'œcologie spéciale au groupe des fixateurs d'azote. Elles laissaient supposer que ces *mauvais aliments* constituent justement la part des *Azotobacter* dans les milieux naturels, où ils n'arrivent à pulluler que vers la fin des processus de fermentations de la matière végétale, donc à un moment, quand le milieu est épuisé en azote, mais enrichi de produits des fermentations non attaquables par leurs agents.

En entreprenant actuellement la révision de tout ce groupe d'organismes, si intéressant pour la compréhension du cycle d'azote, il y avait donc lieu d'abandonner la technique établie depuis de longues années, laquelle paraît mériter le reproche d'avoir conduit l'étude du rôle naturel des *Azotobacter* dans une impasse. L'ancienne formule pêchait, à notre avis, non seulement par la qualité de l'aliment, mais aussi par ce qu'elle imposait un aliment unique à toutes les espèces du groupe, sans leur laisser quelque latitude dans le choix de l'aliment préféré.

On a donc remplacé la mannite, ou le glucose, par l'alcool éthylique, l'alcool butylique normal, l'acétate, le butyrate de chaux, le benzoate de chaux ou de soude. On composait le milieu de culture, en ajoutant l'une de ces substances à une solution de sels minéraux sans azote, que l'on utilisait telle quelle, ou dont on imprégnait le gel silicique.

Ces formules se sont montrées de beaucoup supérieures aux anciennes, lorsqu'il s'agit d'isoler les *Azotobacter*; leurs végétations en deviennent plus caractéristiques et moins souillées par les espèces étrangères, dont il n'est pas toujours facile de les débarrasser. Soumises à des épreuves dans des conditions strictement parallèles, les différentes espèces de ce groupe ont

fait preuve de préférences qui les différencient au point de vue physiologique. La mannite et le glucose ont été compris dans ces épreuves.

Voici quelques exemples des premiers résultats obtenus :

Espèce 1. — Aliments préférés : éthanol, butyrate, acétate. En seconde ligne : mannite, glucose. Refuse le benzoate.

Espèce 2. — Aliments préférés : éthanol, mannite, benzoate. En seconde ligne : butanol. Refuse : acétate, butyrate.

Espèce 3. — Aliments préférés, dans l'ordre : éthanol, butyrate, acétate, glucose. En seconde ligne : butanol. Refuse : mannite, benzoate.

Espèce 4. — Aliments : acétate, butyrate. Refuse : éthanol, butanol, benzoate, glucose, mannite.

On voit, à quel point varient les besoins alimentaires de ces quatre espèces qui appartiennent pourtant au même sous-groupe, que nous réunissons sous le nom d'*Azomonades*.

Au caractère physiologique, si saillant, des *Azotobacter*, celui d'assimiler l'azote de l'air, qui a accaparé jusqu'ici presque exclusivement l'attention des physiologistes, il faudra joindre désormais un second, non moins remarquable, celui de leur *adaptation spécifique aux corps organiques de constitution simple*, telle que la présentent les derniers produits de dégradation de la matière végétale; *et c'est en brûlant des déchets, que l'agent microbien fait entrer l'azote moléculaire en combinaison chimique*.

La prédilection de ces microbes pour ces produits, en dehors des épreuves comparées de culture, se trouve encore étayée par le fait que leur évolution y reste toujours *normale*, ce que l'on ne peut pas affirmer par rapport aux milieux riches en sucres.

Pour avoir une idée précise des caractères de cette évolution *normale*, l'étude botanique du groupe a bien besoin d'être complétée; on ne pourrait éviter également la critique des erreurs qui se sont accumulées dans ce domaine. Sans y insister ici, remarquons seulement, que le pléomorphisme excessif que l'on attribue aux *Azotobacter* n'est en grande partie qu'une illusion, qui s'explique, d'un côté, par les pullulations grégaires des espèces de ce groupe, difficiles à différencier et à dissocier; d'un autre, par la méconnaissance de leur cycle de développement.

Ce cycle comprend : la forme jeune, très souvent mobile — allongée arrondie, ou en bâtonnet, ou en filament —, la forme adulte, la forme âgée, amoindrie de taille, s'appêtant à l'enkystement, enfin, les *kystes* qui remplissent le rôle de spores. On a déjà observé ces dernières formations, sans reconnaître l'enkystement, comme stade final obligatoire des pullula-

tions de toutes les espèces d'*Azotobacter*. C'est pourtant le caractère morphologique le plus marqué du groupe, apte à déterminer le diagnostic dans des cas douteux. Leur formation a lieu de manière que la cellule âgée s'entoure d'une membrane ou capsule résistante, à deux couches, l'exine garnie parfois de granules, ou pointes minuscules. Il y a donc bien lieu de parler de *kystes*. La méthode de coloration double que nous avons mise au point fait ressortir très nettement cette structure, et permet de différencier ces kystes des stades végétatifs du premier coup d'œil.

Au même titre que la sporulation des bacilles, toute végétation normale des *Azotobacter* doit aboutir à l'enkystement général, sauf de rares individus voués à l'involution et à l'autolyse finale. Le phénomène est régulier avec les souches fraîchement isolées du milieu naturel et cultivées sur des milieux, dont nous avons indiqué la composition. Il est loin de l'être avec des souches tenues durant de longues générations sur des milieux riches en sucre. Nous en avons même observé qui sont devenues complètement *akystogènes*. Il paraît évident que ces souches mutilées dans leur évolution — qui présentent toujours encore d'autres symptômes non douteux de dégénérescence — ne peuvent plus servir aux recherches sur les *Azotobacter du sol*, en dépit de l'étiquette qu'elles portent et de leur provenance.

GÉODÉSIE. — *Nouvelles déterminations de l'intensité de la pesanteur en France*. Note ⁽¹⁾ de M. PIERRE LEJAY.

Le tableau suivant donne les valeurs de l'intensité de la pesanteur en 57 stations nouvelles. Ces valeurs ont toutes été déterminées, sauf celle de Souain, avec le gravimètre n° 42, dont l'étalonnage avait été refait au cours de notre campagne à Potsdam ⁽²⁾. Mais ce pendule ayant été soumis volontairement, entre les campagnes, à des aimantations et des désaimantations, de nombreuses vérifications dans des stations de base ont été faites. On trouvera dans la première colonne du tableau les noms des stations de référence en majuscules et dans la colonne intitulée 42, à la fin du tableau, les écarts entre la valeur conclue de nos observations et la valeur admise précédemment. Nos valeurs ont été calculées en admettant que les modifica-

(¹) Séance du 29 juin 1936.

(²) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 753.

Stations.	- Lat.	Long.	Alt.	δ.	Dates	g°.	g'.	Y ₀ .	g°-Y ₀ .	g''-Y ₀ .	Y ₀ .	g°-Y ₀ .	g''-Y ₀ .	42.	518.	510.510mg.	
PARIS.....					1935.												
Sens.....	48°11',9	3°46',E	69 ^m	2,5	15 »	980,5943	-	980,884	980,5905	980,5898	980,5904	+1 ^{mg}	-6 ^{mg}	980,5917	-12 ^{mg}	-19 ^{mg}	0 0
Vézelay.....	47°28,0	3°45,0E	302	2,6	16 »	980,758	-	980,839	980,830	980,817	980,839	+11	-22	980,852	-2	-35	+1 -3
Saulieu.....	47°14,5	4°18,6E	462	2,6	16 »	980,709	-	980,800	980,851	980,800	980,818	+33	-18	980,831	+20	-31	+1 -2
LYON.....					17 »	980,619	-					-	-		-	-	-2 -4
GENEVE.....					19 »	980,582	-					-	-		-	-	-3 -2
LAUSANNE.....					21 »	980,589	-					-	-		-	-	-2 -2
GENEVE.....					22 »	980,582	-					-	-		-	-	+1 -2
BÂLE.....					23 »	980,765	-					-	-		-	-	+1 -1
Les Chatelles.....	48°23,4	6°51,4E	320	2,6	24 »	980,871	980,969	980,934	980,969	980,934	980,921	+48	+13	980,934	+35	0	0 +1
Lunéville.....	48°35,7	6°29,8E	230	2,6	25 »	980,887	980,937	980,932	980,932	980,932	980,940	+17	-8	980,953	+4	-21	0 +1
Toul.....	48°43,1	5°53,2E	220	2,6	25 »	980,893	980,961	980,936	980,936	980,936	980,952	+9	-16	980,965	+4	-29	-2 +3
Vadelaincourt.....	49°4,3	5°17,4E	250	2,6	26 »	980,940	981,017	980,989	980,989	980,982	980,982	+35	+7	980,995	+22	-6	-2 +3
Aiglemont.....	49°47	4°46,4E	228	2,6	27 »	980,998	981,068	981,042	981,042	981,046	981,046	+22	-4	981,059	+9	-17	-
Fumay.....	50°1,4	4°42,6E	275	2,6	27 »	981,004	981,089	981,056	981,056	981,067	981,067	+22	-11	981,080	+9	-24	-
La Neuville.....	49°29,8	5°9,8E	170	2,6	28 »	980,990	981,042	981,023	981,021	981,021	981,021	+21	+2	981,034	+8	-11	-
Villers-La Chèvre.....	49°30,5	5°41,5E	368	2,6	28 »	980,946	981,059	981,018	981,018	981,021	981,021	+38	-3	981,034	+25	-16	-
Sommeron.....	49°57,1	3°57,2E	200	2,6	29 »	981,019	981,080	981,058	981,058	981,062	981,062	+18	-4	981,075	+5	-17	-
Rethel.....	49°28,7	4°20,2E	145	2,6	30 »	980,979	981,023	981,008	981,008	981,019	981,019	+1	-11	981,032	-9	-24	-
PARIS.....					31 »	980,943	-					-	-		-	-	-1 0
Moins.....	46°34,1	3°20,0E	221	2,5	22 IX	980,702	980,770	980,746	980,746	980,758	980,758	+12	-12	980,771	-1	-25	-
Riom.....	45°53,7	3°6,8E	354	2,6	23 »	980,589	980,697	980,658	980,658	980,696	980,696	+1	-38	980,709	-12	-51	-
Villefranche-de-Rouergue.....	44°20,9	2°2,8E	259	2,6	26 »	980,497	980,576	980,547	980,547	980,556	980,556	+20	-9	980,569	+7	-22	-
Montauban.....	43°58,2	1°14,8E	100	2,6	27 »	980,486	980,516	980,505	980,505	980,523	980,523	-7	-18	980,536	-20	-31	-
Auch.....	43°38,8	0°35,0E	169	2,5	27 »	980,452	980,504	980,485	980,485	980,493	980,493	+11	-8	980,507	-3	-22	-
Bagnères.....	43°3,6	0°8,6E	560	2,6	30 »	980,288	980,460	980,397	980,397	980,440	980,440	+20	-43	980,454	+6	-57	-
PAU.....	43°19,7	0°20,0W	208	2,5	1 X	980,393	980,457	980,435	980,435	980,465	980,465	-8	-30	980,479	-22	-41	-
Saint-Sylvestre.....	44°24,6	0°48,9E	47	2,6	2 »	980,536	980,550	980,545	980,545	980,561	980,561	-11	-16	980,575	-25	-30	-
Lanzac.....	44°52,6	1°29,2E	94	2,6	2 »	980,570	980,599	980,588	980,588	980,604	980,604	-5	-16	980,618	-19	-30	-
Egletons.....	45°24,3	2°2,9E	650	2,6	3 »	980,498	980,698	980,625	980,625	980,651	980,651	+47	-26	980,665	+23	-40	-
Chambon.....	46°12,0	2°26,6E	435	2,6	3 »	980,614	980,747	980,702	980,702	980,725	980,725	-22	-23	980,738	+9	-13	-
Bourges.....	47°5,0	2°24,2E	160	2,5	4 »	980,776	980,825	980,808	980,808	980,804	980,804	+21	+4	980,817	+8	-9	-
PARIS.....					14 »	980,943	-					-	-		-	-	-2 +2
Yport.....	49°44,1	0°19,2E	66	2,5	21 »	981,010	980,030	981,023	981,023	981,042	981,042	-12	-19	981,055	-25	-32	-1 +1
Cap Antifer.....	49°40,8	0°10,1E	110	2,5	21 »	980,998	981,031	981,020	981,020	981,037	981,037	-6	-17	981,050	-19	-30	0 +1
Trouville.....	49°22,2	0°5,8E	30	2,5	23 »	981,010	981,019	981,016	981,016	981,009	981,009	+10	+7	981,022	-3	-6	-2 -2
Bayeux.....	49°16,5	1°9,8W	50	2,5	24 »	981,021	981,036	981,031	981,031	981,001	981,001	+35	+30	981,014	+22	-17	+2 -1
PARIS.....					27 »	980,943	-					-	-		-	-	0 -2

Stations.	Lat.	Long.	Alt.	δ .	Dates.	S° .	S° .	S° .	γ_0 .	$S^{\circ}-\gamma_0$.	$S^{\circ}-\gamma_0$.	γ'_0 .	$S^{\circ}-\gamma'_0$.	$g''_0-\gamma'_0$.	42.	518.	510.	510 ^{bis} .
Montmirail.....	48°53',3	3°32',4 E	176 ^m	2,6	30	X	1935.	980,5928	980,5961	980,5967	+12mg	980,5980	+2mg	-19mg	-4	+4	-	-
Chalons.....	48°57',3	4°22',3 E	83	2,5	31	»	980,952	980,977	980,968	980,972	+5	980,985	-8	-17	+2	-2	-	-
Varannes.....	49°11',6	5°01',1 E	280	2,6	31	»	980,946	981,001	980,993	+39	+8	981,006	+26	-5	-2	-	-	-
Trois-Fontaines...	48°42',5	5°16',6 E	162	2,6	1	XI	980,928	980,977	980,959	980,950	+27	980,963	+14	-4	-2	+4	-	-
Reims.....	49°14',9	4°16',4 E	120	2,5	2	»	980,960	980,997	980,984	980,997	0	981,010	-13	-26	-4	-4	-	-
Mussey.....	48°22',3	5°8',6 E	210	2,6	3	»	980,872	980,936	980,913	980,919	+17	980,932	+4	-19	-4	-4	-	-
BESANÇON.....	-	-	-	4	»	980,752	-	-	-	-	-	980,932	+4	-	-1	+4	-	-
BESANÇON.....	49°12',0	4°34',3 E	160	2,5	17	I	1936	980,752	-	-	-	-	-	-	0	+2	-2	-
Souain.....	49°41',6	4°12',2 E	129	2,6	19	»	981,023	981,006	980,994	-29	+12	981,007	+16	-1	-5	+5	-	-
Montcornet.....	49°39',6	4°22',9 E	118	2,6	20	»	981,028	981,067	981,037	+30	+16	981,050	+17	+3	+3	-2	-2	-
Lalobbe.....	49°43',3	3°39',0 E	130	2,6	22	»	981,020	981,056	981,042	+20	+6	981,049	+17	-7	+2	-1	-1	-
Dormans.....	49°43',3	3°39',0 E	130	2,6	23	»	980,952	980,991	980,977	980,982	+9	980,995	-4	-18	-3	-1	+6	-
BRETEUIL.....	-	-	-	25	»	980,941	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-2	-1	-
BRETEUIL.....	48°04',2	1°20',2 E	141	2,5	11	IV	980,855	980,898	980,883	980,893	+5	-10	980,906	-8	0	-	-	-
Châteaudun.....	47°35',7	1°19',9 E	99	2,5	13	»	980,820	980,850	980,840	980,849	+1	-9	980,862	-12	-23	0	-	-
Blois.....	47°23',5	0°41',4 E	46	2,5	14	»	980,835	980,849	980,843	980,832	+17	+11	980,845	+4	-22	+1	-	-
Tours.....	47°15',3	0°44',4 W	37	2,5	15	»	980,804	980,815	980,811	980,819	-4	-8	980,832	-17	-21	0	-	-
Saumur.....	47°42',3	0°43',3 W	35	2,5	15	»	980,868	980,879	980,875	980,860	+19	+15	980,873	+6	+2	-1	-	-
La Flèche.....	47°12	1°31	12	2,5	16	»	980,808	980,811	980,810	980,815	-4	-5	980,828	-17	-18	0	-	-
Nantes.....	47°43',2	1°22',6 W	60	2,5	16	»	980,866	980,884	980,878	980,862	+22	+16	980,875	+9	+3	0	-	-
Châteaubriant...	47°27',7	0°32',6 W	42	2,5	17	»	980,834	980,852	980,847	980,837	-15	+10	980,850	+2	-3	0	-	-
Angers.....	48°39,9	0°45',6 W	59	2,6	18	»	980,888	980,906	980,898	980,893	+13	+5	980,906	0	-8	0	-	-
Laval.....	48°0,1	0°12',6 E	54	2,6	19	»	980,885	980,901	980,896	980,887	+14	+9	980,900	+1	-4	0	-	-
Le Mans.....	48°19',0	0°48',7 E	102	2,6	19	»	980,883	980,914	980,903	980,915	-1	-12	980,928	-14	-25	-1	-	-
Nogent-le-Rotrou.	-	-	-	26	»	980,941	-	-	-	-	-	-	-	-	+2	-1	-	-
BRETEUIL.....	47°59,5	2°43',5	88	2,6	18	V	980,856	980,883	980,871	980,887	-4	-16	980,900	-17	-29	0	-	-
BRETEUIL.....	47°38,3	2°44',4	144	2,5	20	»	980,827	980,871	980,855	980,854	+17	+1	980,867	+4	-12	0	-	-
Montargis.....	47°47,5	3°34',5	102	2,6	20	»	980,843	980,874	980,863	980,867	+7	-4	980,880	-6	-17	+1	-	-
Briare.....	-	-	-	22	»	980,752	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-2	-2	-
Auxerre.....	-	-	-	25	»	980,582	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-
BESANÇON.....	-	-	-	26	»	980,589	-	-	-	-	-	-	-	-	-1	-	-	-
GENÈVE.....	-	-	-	28	»	980,752	-	-	-	-	-	-	-	-	-3	-	-	-
LAUSANNE.....	-	-	-	28	»	980,752	-	-	-	-	-	-	-	-	-1	-	-	-
BESANÇON.....	48°14,0	4°22,8	165	2,6	1	VI	980,865	980,915	980,896	980,908	+7	-12	980,921	-6	+4	0	-	-
Bar-sur-Aube.....	48°17,8	4°4,6	113	2,6	1	»	980,882	980,916	980,904	980,912	+4	-8	980,925	-9	-25	0	-	-
Troyes.....	48°33,8	3°17,2	134	2,6	2	»	980,905	980,946	980,931	980,937	+9	-6	980,950	-4	-21	+2	-3	-
Provins.....	-	-	-	3	»	980,941	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-19	0	-
BRETEUIL.....	-	-	-	3	»	980,941	-	-	-	-	-	-	-	-	-1	-	-	-

tions du pendule ne changeaient pas la forme de sa courbe de sensibilité; autrement dit, que dans la formule : $g = g_0 - K/T^2$, donnant g en fonction de la période T observée, seul g_0 variait lorsqu'on aimantait ou désaimantait la lame élastique. Les écarts constatés aux stations de référence, de l'ordre de 1 milligal, montrent qu'il en est bien ainsi.

Au cours de presque toutes les campagnes, nous avons utilisé d'autres pendules : M. Holweck nous avait remis d'abord le 518, puis le 510. Ces pendules se sont montrées stables pendant plusieurs séries de stations. On trouvera dans les dernières colonnes du tableau, sous le numéro de chaque pendule, les différences entre la valeur donnée par le pendule et la valeur adoptée pour la station.

Les dernières mesures ont été faites avec le pendule 42 et le 510 *bis*. Dans toutes les stations où la température était suffisamment stable, les valeurs obtenues avec le 510 *bis* sont très voisines de celles que donne le 42. On n'a pas tenu compte du 510 *bis* dans les stations où la température variait fortement au cours des mesures; dans ce cas, nous mettons les différences entre parenthèses dans la dernière colonne du tableau. Au cours de la dernière campagne, nous avons fait en sorte de nous trouver toujours dans de bonnes conditions de température; toutes les valeurs données par les deux pendules concordent bien, et la moyenne a été adoptée.

En général, les écarts des valeurs donnés par les différents pendules montrent que la précision des mesures est de l'ordre de 2 milligals.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'identification de l'alcool éthylique.*

Note de M. MAURICE NICLOUX.

Les phénomènes si complexes dont l'ensemble constitue la fermentation alcoolique, les nombreux processus biochimiques qui provoquent une formation d'alcool éthylique, les recherches récentes sur la question de savoir si l'alcool, produit normal de l'organisme, est un métabolite qui provient du catabolisme des glucides dans les tissus ⁽¹⁾, la néoformation de ce même alcool en quantité relativement importante, de l'ordre de 1 pour 1000, dans le cadavre en voie de putréfaction, qu'il s'agisse des

(¹) E. LE BRETON, *Signification physiologique de l'oxydation de l'alcool éthylique dans l'organisme*. Thèse de Doctorat ès sciences naturelles, Paris, 1936.

animaux ou de l'homme ⁽¹⁾ (et l'on pourrait multiplier les exemples), soulignent invariablement, dès qu'on les étudie, l'intérêt que présenterait une réaction absolument spécifique de l'alcool éthylique ⁽²⁾.

Ce problème délicat n'a pas encore reçu sa solution complète et celle qui fait l'objet de cette Note n'est que partielle.

Il faut dire tout de suite qu'une première série de manipulations simples permet l'élimination d'un nombre considérable de substances organiques de fonctions très diverses. Elle consiste à soumettre le distillat du liquide organique dans lequel on se propose de rechercher l'alcool, à l'action successive de deux réactifs, l'un fortement oxydant (hypochlorite de potassium en milieu alcalin), l'autre de grande puissance réactionnelle (nitrate d'argent ammoniacal), et à terminer enfin ce traitement par une première distillation en milieu alcalin suivie d'une seconde en milieu acide ⁽³⁾.

Ayant ainsi laissé intact l'éthanol et ses homologues supérieurs, c'est la différenciation de ceux-ci qui constitue le nouveau problème à résoudre. On doit à Duclaux de l'avoir abordé par une méthode physique peu sensible, dite du compte-gouttes; j'ai songé à utiliser une méthode chimique semi-microanalytique.

Supposons que l'on se place dans les conditions du dosage extrêmement précis de l'alcool éthylique que j'ai fait connaître en 1931 où l'alcool est quantitativement oxydé en acide acétique et que, par ailleurs, grâce à un appareillage et à des méthodes analytiques convenables, il soit possible de séparer, de doser, d'identifier l'acide acétique, le problème serait résolu, car la substance organique qui, ayant demandé autant d'oxygène (mesuré par la quantité de bichromate consommé) que l'alcool éthylique, donnerait la quantité théorique d'un acide volatil identifié comme acide acétique, ne serait autre que l'alcool éthylique.

Tout le problème revient donc à celui de l'identification de l'acide acétique car, de toute évidence, le dosage de l'acidité volatile créée par

(1) M. NICLOUX, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 18, 1935, p. 318-351.

(2) La réaction de Lieben, ordinairement mise en œuvre, d'une technique facile et d'une grande sensibilité, n'est pas spécifique.

(3) Cette technique a été décrite en détail dans un autre Recueil (M. NICLOUX, *loc. cit.*); il est intéressant toutefois de citer deux chiffres qui en montrent l'efficacité.

Dans un échantillon de sang en pleine putréfaction on dose les substances réductrices : exprimées en alcool, elles s'élèvent avant traitement à 0,8 pour 1000, après traitement à 0,008 pour 1000, soit 100 fois moins.

l'oxydation d'un alcool primaire traduirait, si cette oxydation était régulière, le passage pur et simple de la fonction $-\text{CH}^2\text{OH}$ à la fonction $-\text{CO}^2\text{H}$, sans qu'il soit possible de préjuger en rien de la nature du radical éthyl-, propyl-, butyl- qui leur est lié ⁽¹⁾.

Cette identification est-elle possible? La réponse, positive, à cette question a été donnée par Duclaux il y a longtemps déjà ⁽²⁾, non seulement pour l'acide acétique, mais pour les acides propionique, butyrique, valérianique. Sa méthode aujourd'hui classique, aussi simple qu'élégante et précise, consiste essentiellement à établir, par une mesure d'acidité en fonction du volume distillé, la courbe de distillation de ces quatre acides, laquelle est caractéristique pour chacun d'eux. De plus, en utilisant les données numériques ainsi établies, il est possible d'identifier et de doser respectivement un mélange deux à deux de ces quatre acides. Donc, *théoriquement*, de l'identification de l'acide dépend l'identification de l'alcool, et du mélange de deux acides celle de deux alcools.

Malheureusement l'oxydation des alcools propylique et butylique normal est irrégulière, en ce sens que la quantité de bichromate consommé est plus grande que celle prévue par la théorie en même temps que l'acidité volatile créée lui est égale ou supérieure. En outre, ce qui est une complication de plus, l'oxydation de l'alcool butylique normal donne naissance à de l'acide acétique à côté de l'acide butyrique, et ainsi l'acide acétique n'est plus le témoin spécifique de la présence de l'alcool éthylique. Le problème, dans ces conditions, n'est-il pas insoluble? Non, si l'on se limite à deux alcools sur les trois en cause : j'ai choisi le mélange des alcools éthylique et butylique ⁽³⁾, le plus intéressant au point de vue biochimique, et voici en bref comme il convient d'opérer.

On commence, en ce qui concerne l'alcool butylique normal, à réunir les données analytiques quantitatives fournies par l'oxydation sulfochromique dans des conditions déterminées qui sont celles de l'alcool éthylique lui-même (Nicloux, *loc. cit.*). Elles montrent que, à très peu près, 8^{mol} d'alcool butylique donnent naissance à 6^{mol} d'acide butyrique et 2^{mol} d'acide acétique.

(1) Il ne peut être question ici de l'alcool méthylique, car il est oxydé complètement par le mélange sulfochromique en donnant CO^2 et H^2O .

(2) E. DUCLAUX, *Annales de l'Institut Pasteur*, 9, 1895, p. 575-588.

(3) Les premières données numériques figurent dans un Mémoire récent publié dans les *Annales des Fermentations*, 1, 1936, p. 449, 513, 596.

Si donc, à partir d'un mélange d'alcool éthylique et d'alcool butylique, on détermine par la méthode de Duclaux les quantités respectives : d'acide butyrique et d'acide acétique formés, on peut de la première passer à l'alcool butylique puis, retranchant de la seconde la quantité d'acide acétique apportée par l'oxydation de l'alcool butylique, déduire la quantité d'acide acétique d'origine exclusivement éthylique, et partant, la quantité même d'alcool éthylique.

Pour justifier ce mode opératoire, j'ai préparé deux solutions aqueuses, l'une à 0,972 pour 1000 d'alcool éthylique, l'autre à 1,272 pour 1000 d'alcool butylique normal, lesquelles ont été mélangées dans les proportions respectives suivantes : 5/1, 4/2, 3/3, 2/4, 1/5. Ces proportions ont été retrouvées avec une approximation de 5 à 10 pour 100.

J'ajoute enfin que l'application de cette méthode m'a permis d'établir, et c'est là une donnée d'un intérêt médico-légal évident, que, chez un cadavre humain exhumé 1 mois et 25 jours après la mort et en pleine putréfaction, l'alcool éthylique de néoformation était accompagné de 16 pour 100 environ d'alcool butylique normal.

M. E.-L. BOUVIER fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé *Étude des Saturnioides normaux, Famille des Hémileucidés*. Troisième et dernière Partie : *Section des Automérinés*. La dernière famille de ce groupe, celle des Saturnides, est l'objet d'un autre travail actuellement à l'impression.

M. VITO VOLTERRA fait hommage à l'Académie des *Procès-verbaux des séances* du COMITÉ INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, deuxième série, tome XVII, Session de 1935.

NOMINATIONS.

MM. les SECRÉTAIRES PERPÉTUELS sont désignés pour faire partie de la Commission chargée de l'attribution du prix *Eugénie de Rosemont*, de l'Université de Paris.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Les douze premiers volumes du *Recueil des Travaux de l'Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg*, dirigé par M. **MAURICE NICLOUX**.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Les solutions de l'équation $y^2 = x^3 - Ax - B$ dans les corps p -adiques.* Note de M^{lle} **ÉLISABETH LUTZ**, présentée par M. Élie Cartan.

Les points à coordonnées rationnelles situés sur une cubique de genre 1, $y^2 = x^3 - Ax - B$, A et B étant des nombres rationnels, forment, en vertu des formules d'addition des fonctions elliptiques, un groupe abélien G ; Mordell a démontré d'ailleurs que G est de base finie ⁽¹⁾. Si, plus généralement, on suppose que A et B appartiennent à un corps quelconque k , et qu'on veuille étudier les solutions (x, y) appartenant à k , celles-ci formeront encore un groupe abélien G ⁽²⁾.

Nous donnerons ici quelques résultats relatifs au cas où le corps k est un corps de nombres p -adiques k_p ; comme d'habitude, on désignera par $\mathfrak{p} = (\pi)$ l'idéal premier (unique) du corps k_p , par p le nombre premier rationnel qui est multiple de \mathfrak{p} ; on aura $(p) = \mathfrak{p}^e$, e étant l'ordre de ramification de p dans k_p ; nous supposons $p \neq 2$. Nous supposons, d'autre part, que A et B sont des entiers de k_p tels que $x^3 - Ax - B$ n'ait pas, dans k_p , de racine double; la courbe $y^2 = x^3 - Ax - B$ est alors de genre 1. Les points sur la courbe dont les coordonnées sont des nombres de k_p seront appelés *points rationnels* sur la courbe; et l'on considérera également comme tel le point à l'infini de la cubique.

Le groupe abélien G formé par les points rationnels peut être défini de la manière suivante : à deux points rationnels P, Q nous ferons correspondre le point R symétrique par rapport à Ox du troisième point d'intersection de la cubique avec la droite PQ , et nous écrirons $R = P + Q$; si Q se confond avec P , on prendra, au lieu de PQ , la tangente en P à la cubique,

⁽¹⁾ MORDELL, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 21, 1922, p. 179; cf. aussi A. WEIL, *Bull. Sc. Math.*, 2^e série, 54, 1930, p. 182.

⁽²⁾ Cf. H. HASSE, *Hamb. Abhandl.*, 10, 1934, p. 325.

et l'on écrira $R = 2P$. L'unité du groupe G est le point à l'infini de la courbe. Les formules donnant les coordonnées de R au moyen de celles de P et Q ne sont autres que les formules d'addition (ou, si P et Q se confondent, de duplication) des fonctions elliptiques.

On démontre facilement que tout point rationnel P sur la courbe a des coordonnées de la forme $(\xi\pi^{-2n}, \gamma_1\pi^{-3n})$, n étant un entier rationnel ≥ 0 , et ξ, γ_1 étant des entiers de k_p premiers à p si $n \neq 0$; à tout point P correspond ainsi un entier $n \geq 0$ bien déterminé, qu'on désignera par $n(P)$; si P est le point à l'infini, on posera $n(P) = \infty$. Cela posé, il résulte des formules d'addition que les points P pour lesquels $n(P) \geq m$ forment un sous-groupe G_m de G quel que soit l'entier $m > 0$. En exprimant les conditions auxquelles doivent satisfaire P et Q pour que $n(P - Q) \geq m$, on trouve de plus que le groupe-quotient G/G_m est fini quel que soit $m > 0$.

Pour aller plus loin, il est commode de se servir d'une représentation paramétrique du groupe G_1 . Soit $P = (x, y)$ un point de G_1 ; on aura $x = \xi\pi^{-2n}$, $y = \gamma_1\pi^{-3n}$, où $n \geq 1$ et ξ, γ_1 sont premiers à p ; on aura donc $\gamma_1^2 = \xi^3 - A\xi\pi^{in} - B\pi^{6n}$, d'où $\gamma_1^2 \equiv \xi^3 (p^{in})$; ξ est donc résidu quadratique modulo p , et, puisque $p \neq 2$, il y aura un entier p -adique τ (et un seul) tel que $\tau^2 \equiv \xi$, $\tau^3 \equiv \gamma_1 (p^{in})$. Si alors on pose $t \equiv \pi^n/\tau$, on aura $x \equiv t^{-2}$ et $y \equiv t^{-3} (p^n)$; à tout point P de G_1 correspond ainsi un entier t et un seul, qu'on désignera par $t(P)$; et à tout entier $t \equiv 0 (p)$ correspond un point de G_1 . On déduit alors des formules d'addition les congruences suivantes :

1° si $n(P) = n$, $n(Q) \geq n$,

$$\frac{t(P+Q)}{t(P)+t(Q)} \equiv 1 \quad (p^{in});$$

2° si $n(P) = n$,

$$t(kP) \equiv k.t(P) \quad (p^{in}), \text{ quel que soit } k;$$

3° si $n(P) = n$,

$$\frac{t(kP)}{k.t(P)} \equiv 1 \quad (p^{in-e}) \text{ quel que soit } k.$$

Il en résulte en particulier que si $4n(P) > e$, l'on aura $n(kP) = n(P)$ pour k premier à p , et $n(p^v P) = n(P) + ve$; et qu'alors, si les k_i forment une suite d'entiers ordinaires convergeant p -adiquement vers un entier p -adique K , les $t(k_i P)$ convergeront p -adiquement vers un entier T : le point correspondant à T sera désigné par KP . Soit alors a le plus petit entier naturel tel que $4a > e$; on déduit facilement de ce qui précède la structure du groupe G_a : G_a peut en effet être considéré comme module par rapport au groupe des entiers p -adiques, et, comme tel, on trouve qu'il

possède une base de d éléments, d étant le degré de k_p par rapport au corps p -adique k_p ; autrement dit, G_n est un produit direct de d groupes isomorphes au groupe additif des entiers p -adiques.

De ce qui précède résulte en particulier que le point P ne peut être d'ordre fini (dans le groupe G) si $4n(P) > e$. Si en particulier k_p se réduit au corps p -adique k_p , d'où $d = e = 1$, tout point d'ordre fini est à coordonnées entières. Il est intéressant d'observer que le même résultat subsiste pour le corps des nombres rationnels : si A et B sont des entiers rationnels, tout point rationnel P d'ordre fini, sur la cubique de genre 1 $y^2 = x^3 - Ax - B$, est à coordonnées entières; en appliquant ce résultat à la fois à P et à $2P$, on trouve que pour un tel point l'entier y doit être un diviseur du discriminant $4A^3 - 27B^2$, d'où l'on déduit aisément, pour toute équation donnée de cette forme, la détermination complète des solutions d'ordre fini.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les fonctions elliptiques p -adiques.* —

Note de M. **ANDRÉ WEIL**, présentée par M. Élie Cartan.

On peut retrouver une partie des résultats contenus dans la Note ci-dessus de M^{lle} E. Lutz par une autre voie, en uniformisant la courbe $y^2 = x^3 - Ax - B$, dans le corps p -adique, au moyen de développements en série formellement identiques à ceux des fonctions elliptiques en analyse ordinaire. On uniformise habituellement la courbe au moyen de la fonction de Weierstrass, par les formules $x = pu$, $y = p'u/2$; mais ces fonctions se prêtent mal à des développements en série autour de l'origine qu'on puisse aisément généraliser au cas p -adique; et l'on a vu dans la Note de M^{lle} Lutz comment l'étude arithmétique du problème conduit à introduire le paramètre $t = x^{-1/2}$. Nous allons donc montrer comment on peut étendre aux corps p -adiques la définition de la fonction $\varphi(u) = [pu]^{-1/2}$; cette fonction satisfait à l'équation différentielle

$$(1) \quad \varphi'(u) = \frac{d\varphi}{du} = \sqrt{1 - A\varphi^4 - B\varphi^6},$$

ou encore

$$(2) \quad du = \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - A\varphi^4 - B\varphi^6}},$$

et au moyen de cette fonction les coordonnées x, y d'un point de la courbe

s'expriment par les formules

$$(3) \quad x = \frac{1}{\varphi^2}, \quad y = \frac{\varphi'}{\varphi^3}.$$

D'ailleurs la fonction $\varphi(u)$ possède un théorème d'addition algébrique qu'on déduit aisément de celui de la fonction pu ; si l'on pose $t = \varphi(u)$, $t' = \varphi(v)$, ce théorème s'écrit

$$(4) \quad \varphi(u+v) = \frac{t+t'}{\sqrt{1+\Delta(u,v)}},$$

où l'on a posé :

$$\Delta(u,v) = \frac{2tt' \left[A(t^2+tt'+t'^2) + B(t^2+tt'+t'^2) + \frac{A^2}{4} t^2 t'^2 (t+t')^2 \right]}{\varphi'(u)\varphi'(v) + 1 - \frac{A}{2} tt'(t^2+t'^2) - Bt^2 t'^2}.$$

Plaçons-nous maintenant dans un corps p -adique; soient A, B entiers dans ce corps, et supposons, pour simplifier, $p \neq 2$. On sait qu'alors les développements en série de $(1+z)^{1/2}$ et de $(1+z)^{-1/2}$ suivant les puissances de z (dont les coefficients n'ont en dénominateur que des puissances de 2) sont convergents p -adiquement dès que z est multiple de p ; en développant alors en série, suivant les puissances de φ , le second membre de (2), et en intégrant formellement terme à terme, on obtient une fonction $u(\varphi)$, définie par un développement en série de puissances qui est convergent dès que φ est multiple de p ; on vérifie facilement que u est entier dès que $\varphi \equiv 0(p^{1/2})$; plus précisément, soit ρ le plus grand nombre rationnel tel que (dans une extension convenable de k_p) p^ρ divise φ ; u sera entier si $\rho > 1/p$; et si $\rho > 1/p - 1$, c'est-à-dire si $\alpha = (p-1)\rho - 1 > 0$, on aura

$$\frac{u}{\varphi} \equiv 1 \pmod{p^\alpha}.$$

Réciproquement, cherchons à définir la fonction $\varphi(u)$, au moyen de l'équation différentielle (1) : il suffira de remarquer que la démonstration, au moyen des séries majorantes, du théorème d'existence des solutions des équations différentielles, reste valable dans les corps p -adiques. Dans le cas qui nous occupe, développons en série, suivant les puissances de φ , le second membre de (1), et dérivons cette équation $n-1$ fois; on montre facilement par récurrence que $d^n \varphi / du^n$ s'exprime, au moyen de φ , par une série de puissances dont chaque coefficient est un polynôme en A, B ; et que ces polynômes en A, B ont pour coefficients numériques des nombres rationnels ordinaires dont les dénominateurs sont des puissances de 2. En

faisant, dans ces formules, $u=0$, d'où $\varphi=0$, on obtiendra alors, pour $\varphi^{(n)}(0)$, des expressions $P_n(A, B)$ dont les valeurs seront des entiers p -adiques. Par conséquent la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{P_n(A, B)}{n!} u^n$$

qui satisfait formellement à (1), possède même rayon de convergence p -adique que la série exponentielle, c'est-à-dire qu'elle définit une fonction $\varphi(u)$ chaque fois que $u \equiv 0(p^p)$ pour un $p > 1/p - 1$. D'ailleurs, en analyse ordinaire, si A, B sont des nombres complexes tels que $4A^3 - 27B^2 \neq 0$, cette série définit, au voisinage de $u=0$, une fonction qui satisfait à (4) : cette propriété s'exprime par des identités *algébriques* auxquelles satisfont les polynômes $P_n(A, B)$, et reste donc valable en analyse p -adique.

On en conclut en particulier, en reprenant les notations de la Note de M^{lle} Lutz, que, si m est un entier naturel quelconque tel que $m > e/p - 1$, il y a correspondance biunivoque entre les points du groupe G_m et les valeurs de u multiples de p^m , c'est-à-dire que, pour $m > e/p - 1$, G_m est isomorphe au groupe additif des entiers de k_p ; on remarquera que M^{lle} Lutz démontre le même théorème pour $m > e/4$, quel que soit p ; on voit donc que les fonctions elliptiques p -adiques donnent un résultat un peu plus précis que le raisonnement direct pour $p > 5$, mais moins précis pour $p=3$. Quant au cas $p=2$, on peut aussi le traiter par les méthodes exposées ici; mais, 2 apparaissant au dénominateur des séries que nous avons obtenues, l'on trouve naturellement des rayons de convergence plus petits que pour p premier impair.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Sur les chaînes discrètes de Markoff.

Note (1) de M. WOLFGANG DOEBLIN, présentée par M. Émile Borel.

Les chaînes multiples de Markoff se ramenant aux chaînes simples, nous nous bornerons à ces dernières. Dans ce qui suit nous ne considérons que le cas d'un nombre fini d'états. Nous allons employer les notations de M. Fréchet (2).

1. Nous dirons qu'il existe un chemin de l'état E_i à l'état E_j d'ordre m , s'il existe m états $E_{i_1}, \dots, E_{i_{m-1}}, E_j$ tels que le produit $p_{i_1} p_{i_2} \dots p_{i_{m-1} j}$ soit positif.

(1) Séance du 29 juin 1936.

(2) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1542.

S'il existe un chemin de E_i à E_j , quels que soient les i et j , la matrice $\|p_{ij}\|$ sera dite semi-indécomposable. Alors nous pouvons montrer d'une façon élémentaire qu'il existe un certain nombre de groupes d'états $\mathcal{G}_1, \dots, \mathcal{G}_c$ appelés *groupes finaux* (correspondant à des sous-matrices semi-indécomposables) dont le nombre est égal à la multiplicité de la racine unité dans l'équation caractéristique et jouissant des propriétés suivantes :

a , la probabilité pour que le système matériel se trouve encore à la $n^{\text{ième}}$ épreuve à l'extérieur de l'ensemble $\mathcal{G}_1 + \dots + \mathcal{G}_c$ des groupes finaux tend vers zéro quand n augmente indéfiniment; b , le système ne peut pas quitter le groupe final \mathcal{G}_i dans lequel il se trouve amené; c , il passera avec probabilité 1 une infinité de fois par chaque état de ce groupe final.

Ces considérations jointes aux suivantes permettent de donner des critères simples nécessaires et suffisants pour le cas positivement régulier, etc., que nous n'énonçons pas ici.

2. *Étude du mouvement à l'intérieur d'un groupe final.* — La condition pour qu'on s'y trouve dans le cas régulier est que si n_i désigne l'ordre d'un chemin quelconque de E_i en E_i , k le p. g. c. d. des n_i , on ait $k = 1$.

Supposons k quelconque. Partons d'un état E_i déterminé, soit r_j l'ordre du chemin $E_i E_j$, nous pouvons classer tous les états dans des groupes $\bar{1}, \dots, \bar{k}$, tout groupe \bar{e} réunissant les états E_j pour lesquels $r_j \equiv e \pmod{k}$. Soient $E_i \bar{e} \bar{l}_i E_j \bar{e} \bar{l}_j$, alors $P''_{ij} = 0$ pour $n \not\equiv (l - l_i) \pmod{k}$ et $P''_{ij} \rightarrow P_j > 0$ pour $n \equiv (l - l_i) \pmod{k}$.

Soit m_i^n le nombre de réalisation de E_i dans n épreuves, $\mathcal{S}(m_i^n) \approx \Pi_i n$ où $\Pi_i = P_i/k$, l'écart-type de m_i^n est soit identiquement nul (cas non aléatoire), soit de la forme $\sigma_i \sqrt{n} + O(1/\sqrt{n})$. Dans ce dernier cas, la loi de probabilité de $(m_i^n - \Pi_i n) / \sigma_i \sqrt{n}$ tendra vers la loi de Gauss réduite. La probabilité pour qu'on ait pour au moins un $n > N$ $|m_i^n - \Pi_i n| > \sqrt{2\sigma_i^2 n (\log 2n + c \log 3n)}$ sera $= 1$ si $c \leq 1/2$, tendra vers zéro avec $1/N$ si $c > 3/2$.

Faisons maintenant correspondre à chaque état E_i un nombre X_i , alors si nous sommes dans un cas aléatoire $\mathcal{S}[X^{(1)} + \dots + X^{(n)}] \approx n$ et $\mathcal{S}[\Sigma X^{(i)} - \alpha n]^2 \approx \sigma^2 n$.

La loi que suit $[\Sigma X^{(i)} - \alpha n] / \sigma \sqrt{n}$ tendra vers la loi de Gauss réduite, les moments de $[\Sigma X^{(i)} - \alpha n] / \sigma \sqrt{n}$ tendront vers ceux de la loi de Gauss et le théorème du logarithme itéré dans la forme de M. P. Lévy sera vérifié.

3° *Cas général.* — Il y aura un certain nombre de groupes finaux $\mathcal{G}_1, \dots, \mathcal{G}_2$ avec des probabilités limites θ_3 (fonction des probabilités initiales) pour que le système passe finalement à l'intérieur du groupe \mathcal{G}_3 . Soient alors

$\alpha_3 n$ et $\sigma_3 \sqrt{n}$ les parties principales de l'espérance mathématique et de l'écart-type de $\Sigma X'$ calculés sous l'hypothèse que l'état initial se trouvait dans ξ_{j_3} . Si les α_3 ne sont pas toutes égales, $\Sigma X'/n$ prendra à la limite avec les probabilités θ_3 les valeurs α_3 . Si les α_3 sont toutes égales à α la loi de probabilités totales de $[\Sigma X^{(i)} - n\alpha]/\sqrt{n}$ tend vers

$$\sum_3^{(1)} \theta_3 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_3} \int_{-\infty}^X e^{-\frac{t^2}{2\sigma_3^2}} dt + \sum_3^{(2)} \theta_3 \frac{|X| + X}{2\sqrt{n}},$$

la première somme étant étendue à ceux des groupes finaux pour lesquelles $\sigma_3 \neq 0$, la seconde aux autres. Donc sauf dans des cas banaux, on n'aura pour limite la loi de Gauss que dans le cas d'un seul groupe final.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la notion de collectif.*

Note de M. JEAN-ANDRÉ VILLE, présentée par M. Émile Borel.

Nous nous proposons d'étudier la notion d'irrégularité d'une suite (*Regellosigkeit*), notion utilisée par M. von Mises dans sa définition du collectif ⁽¹⁾.

1. Représentons la suite infinie des résultats d'une suite infinie d'épreuves indépendantes, de même probabilité p , par une suite x de 0 et de 1 ⁽²⁾. Supposons, pour simplifier l'exposé, que $p = 1/2$.

M. Wald a défini un collectif relativement à une infinité dénombrable de procédés de choix ⁽³⁾. A tout collectif nous pouvons associer un point de segment $(0, 1)$. L'on démontre sans peine qu'étant donné un système dénombrable S de procédés de choix, l'ensemble des points du segment $(0, 1)$ qui ne représentent pas des collectifs relativement à S est de mesure nulle. Nous avons démontré que la réciproque est fautive : *il existe des ensembles de mesure nulle tels que, quel que soit S , il existe des points de l'ensemble qui représentent des collectifs relativement à S .*

2. Pour obtenir une théorie où cette dissymétrie n'intervienne plus, nous substituons à la notion de *procédé de choix* celle de *martingale*. Supposons toujours $p = 1/2$; soit un joueur disposant d'une somme égale à l'unité, et qui se propose de jouer indéfiniment, en n'engageant à chaque

⁽¹⁾ *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Leipzig und Wien, 1931.

⁽²⁾ Voir notre Note, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1393.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 180.

coup qu'une certaine proportion de la somme qu'il possède alors, proportion dépendant, d'une manière donnée, de la suite des résultats déjà obtenus. La martingale à laquelle il obéira peut se définir sans ambiguïté d'une manière analogue à celle utilisée par M. Wald pour définir le procédé de choix. Une suite x est un collectif relativement à une martingale M si la suite des sommes obtenues par un joueur appliquant la martingale M , en supposant que x soit la suite des résultats obtenus, a , au cours de la partie, une borne supérieure finie.

Avec cette notion : quel que soit M , l'ensemble des points représentant des collectifs relativement à M est de mesure 1; et réciproquement : *quel que soit l'ensemble A de mesure nulle, il existe une martingale M telle qu'aucun des points de A ne représente un collectif relativement à M .*

STATISTIQUE. — *Les inondations et la théorie de la plus grande valeur.*

Note ⁽¹⁾ de M. E. J. GUMBEL, présentée par M. Émile Borel.

Les inondations sont certainement les plus grandes valeurs des débits. Or plusieurs auteurs, par exemple MM. R. Gibrat ⁽²⁾ et H. Graszberger ⁽³⁾, ont montré que l'on peut traiter le débit d'un grand fleuve en première approximation comme une variable statistique soumise à une distribution de Galton, qu'on obtient de la distribution de Gauss par une transformation logarithmique. Puisque la distribution finale de la plus grande valeur a la même forme pour toutes les distributions initiales du type exponentiel, on peut essayer de représenter la distribution des inondations par celle de la plus grande valeur ⁽⁴⁾ sans introduire des formules d'interpolation ⁽⁵⁾, employées jusqu'à maintenant.

Parmi n années, le nombre d'années $nW(x)$ ayant un débit maxima inférieur à x , est donc

$$(1) \quad nW(x) = ne^{-e^{-y}}; \quad y = \alpha(x - \bar{u}).$$

(1) Séance du 15 juin 1936.

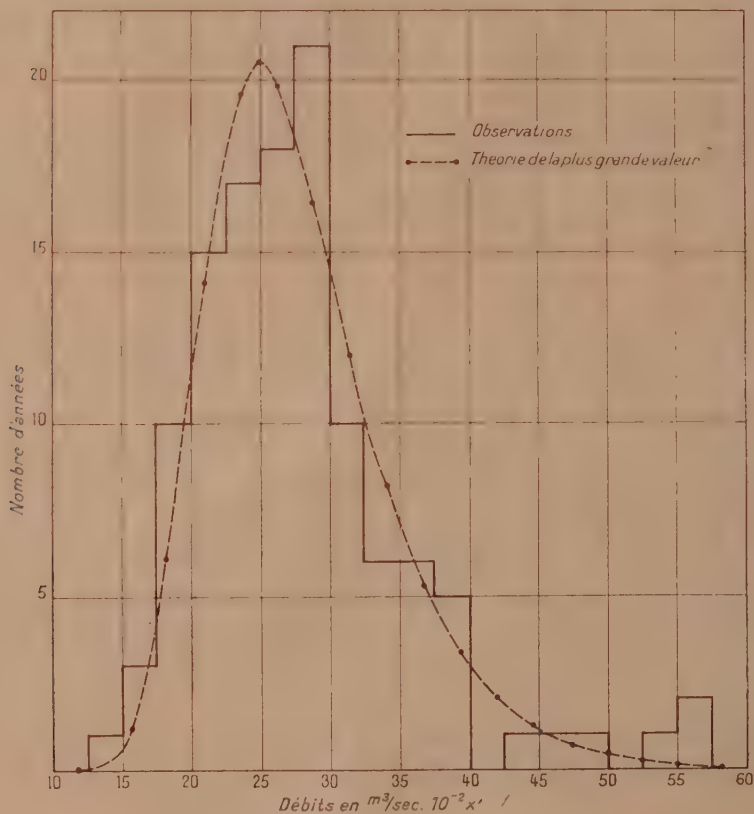
(2) *La Statistique Mécanique*, 1, nos 18 et 19, p. 7, Paris, 1934.

(3) *Die Wasserwirtschaft*, 25, nos I-VI, Vienne, 1932, p. 16, 31, 35.

(4) E. J. GUMBEL, *Annales de l'Institut H. Poincaré*, 4, II, Paris, 1935, p. 115.

(5) A. COUTAGNE, *La Technique Moderne*, 26, XIV, XV, p. 477, Paris, 1934; *Étude analytique des débits de crue. — Introduction à l'étude rationnelle de l'hydrologie fluviale*. Comité national français de l'Union internationale de Géodésie et de Géophysique, Congrès de Stockholm, 1930, p. 85 et 98.

Si le nombre n est élevé, le calcul des deux constantes α et \hat{u} à l'aide des moments d'une répartition observée devient fastidieux. Voilà pourquoi on les détermine par la médiane u_0 et les deux quartiers u_1, u_2 de la courbe en échelle observée, quoique ce procédé entraîne, dans le cas de la fré-



Distribution des débits de crue du Rhin 1808-1925.

quence (1) une perte en précision. Les définitions de u_0, u_1, u_2 mènent aux équations

$$(2) \quad \hat{u} = u_0 - \frac{0,36651}{\alpha}; \quad \frac{1}{\alpha} = 0,63591(u_2 - u_1)$$

Un tableau des valeurs $\mathbf{W}(x)$ ayant été calculé (Gumbel, *loc. cit.*), on obtient les débits maxima x de probabilité $\mathbf{W}(x)$ en déterminant x par la

transformation linéaire (1). On peut s'attendre à ce qu'un débit maxima situé entre x_1 et x_2 arrivera $n[\mathfrak{W}(x_2) - \mathfrak{W}(x_1)]$ fois.

Pour le Rhin à Bâle, et pour les $n = 118$ années de 1808 à 1925, les débits maxima sont contenus dans la publication de C. Ghezzi (1). On tire de ces observations $u_0 = 2682,5$; $u_1 = 2251$; $u_2 = 3078$, ce qui mène, à l'aide de (2), à la transformation linéaire

$$x = 2489,28 - 527,17y.$$

Puisque le tableau des valeurs $\mathfrak{W}(x)$ s'échelonne par intervalles $\Delta x = 1/2$, ce qui correspond à $\Delta x = 263,58$, et, puisque les observations ont été classées par intervalles de $\Delta x = 250$, les valeurs $\Delta \mathfrak{W}(x)$ du tableau ont été multipliées par 111,92. Le graphique compare la répartition observée des débits de crue du Rhin avec la distribution théorique calculée d'après (1). Le bon accord montre que l'application de la plus grande valeur aux inondations est bien légitime.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *De quelques propriétés locales des continus euclidiens.* Note (2) de M. CHRISTIAN PAUC, présentée par M. Élie Cartan.

Soient, dans tout ce qui va suivre, M un continu d'un espace euclidien et m_0 un de ses points de coordonnées éventuelles x_0 et y_0 .

Propriété I. — M possède en m_0 une tangente, c'est-à-dire son contingent en m_0 se réduit à une droite ou à deux demi-droites opposées.

Propriété II. — M possède en m_0 une paratingente unique.

THÉORÈME (3). — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un continu M du plan possède en un de ses points m_0 une paratingente unique, c'est que ce continu dans un voisinage de m_0 soit un arc représentable par $y = f(x)$, f étant une fonction continue de x dans un intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$, telle que $y_0 = f(x_0)$ et admettant en x_0 une dérivée finie $f'(x_0)$ telle que*

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \bar{f}(x) = \lim_{x' \rightarrow x_0} f(x) = f'(x_0).$$

(1) *Mitteilungen des Amtes für Wasserwirtschaft*, n° 19, Berne, 1926, p. 46.

(2) Séance du 22 juin 1936.

(3) A rapprocher de la condition pour l'existence d'une *Tangente im scharfen Sinne*, donnée par MM. Busemann et Feller (*Acta Mathematica*, 66, 1936, p. 61).

\bar{f} et f désignant respectivement la dérivée supérieure et inférieure de la fonction f .

Nous exprimerons cette dernière condition en disant : la fonction f admet pour $x = x_0$ une dérivée première continue au sens large. La légitimité de cette désignation résulte de la proposition suivante :

THÉOREME. — Si la fonction f possède pour $x = x_0$ une dérivée première continue au sens large, il existe un intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$ sur lequel la fonction f a presque partout une dérivée première.

Propriété III. — M possède en m_0 une courbure de Alt ⁽¹⁾.

Nous dirons que le continu M possède au point m_0 une courbure k au sens de M. Alt, lorsque $\{p_n\}$ et $\{q_n\}$ étant deux suites de points de M convergeant vers m_0 , l'expression $1/R_n$, où R_n désigne le rayon du cercle circonscrit au triangle $m_0 p_n q_n$ tend vers une limite égale à k , quelle que soient les suites $\{p_n\}$, $\{q_n\}$ convergeant vers m_0 .

Définition ⁽²⁾. — Nous dirons que la fonction $y = f(x)$ définie dans un intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$ possède pour la valeur x_0 une dérivée seconde au sens large, lorsque l'expression

$$E(k, h) = \frac{2}{k - h} \left[\frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} - \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} \right]$$

tend vers une limite finie quelle que soit la manière dont h et k tendent vers 0.

Nous désignerons cette limite par $[f''(x_0)]$. Elle coïncide avec la dérivée seconde au sens classique $f''(x_0)$ lorsque la dérivée première existe dans un intervalle contenant x_0 à son intérieur. L'existence de $[f''(x_0)]$ entraîne celle d'une dérivée première finie. Nous poserons d'une façon générale

$$\bar{f}(x_0) = \limsup_{k, h \rightarrow 0} E(k, h), \quad \underline{f}(x_0) = \liminf_{k, h \rightarrow 0} E(k, h).$$

THÉOREME. — La condition nécessaire et suffisante pour que le continu M dans le plan possède au point m_0 une courbure de Alt, c'est qu'un voisinage de m_0 sur le continu se laisse représenter par $y = f(x)$, f étant une fonction continue dans un intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$ avec $y_0 = f(x_0)$, admettant pour $x = x_0$ une dérivée seconde au sens large $[f''(x_0)]$.

⁽¹⁾ Dissertation, Vienne, 1932.

⁽²⁾ L'expression $E(k, h)$ a déjà été introduite par M. Denjoy (*Fund. Math.*, 25, 1936, p. 306, et par M. Ph. Franklin (*Bul. of the Am. M. Soc.*, 41, 1935, p. 573).

Si cette condition est vérifiée, la dérivée première $f(x_0)$ existe et est finie; l'expression de la courbure de Alt est alors $[f''(x_0)]/[1 + f_1^2(x_0)]^{\frac{3}{2}}$.

THÉORÈME (1). — *La condition nécessaire et suffisante pour que la fonction continue $y = f(x)$ définie sur un intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$ possède pour $x = x_0$ une dérivée seconde au sens large, c'est que :*

1° *f admette pour cette valeur une dérivée première finie $f'(x_0)$*

2° *les deux expressions $[\bar{f}(x) - f'(x_0)]/(x - x_0)$ et $[f(x) - f'(x_0)]/(x - x_0)$ aient toutes deux une limite finie quand $x \rightarrow x_0$.*

S'il en est ainsi, ces deux limites sont égales, et leur valeur commune est $[f''(x_0)]$. De plus, à cause de $\lim_{x \rightarrow x_0} \bar{f}(x) = \lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f'(x_0)$, la dérivée première existera presque partout en prenant des valeurs finies dans un voisinage de x_0 .

Propriété IV. — *M possède en m_0 une courbure de Menger (2).*

Nous dirons qu'un continu M d'un espace euclidien possède au point m_0 une courbure k au sens de M. Menger lorsque $\{p_n\}, \{q_n\}, \{r_n\}$ étant trois suites de points de M convergeant vers m_0 , l'expression $1/R_n$, où R_n désigne le rayon du cercle circonscrit au triangle $p_n q_n r_n$, tend vers une limite k , quelles que soient les suites $\{p_n\}, \{q_n\}, \{r_n\}$ convergeant vers m_0 .

THÉORÈME. — *La condition nécessaire et suffisante pour que le continu M dans le plan possède au point m_0 une courbure au sens de M. Menger, c'est qu'un voisinage de ce point sur le continu se laisse représenter par $y = f(x)$, f étant une fonction continue dans un intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$ avec $y_0 = f(x_0)$, admettant sur cet intervalle une dérivée première finie et en x_0 une dérivée seconde $f''(x_0)$ telle que*

$$\lim_{x \rightarrow x_0} \bar{f}(x) = \lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f''(x_0).$$

Nous exprimerons cette dernière condition en disant : *La fonction f admet pour $x = x_0$ une dérivée seconde continue au sens large.*

THÉORÈME (3). — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction f définie dans un intervalle $[x_0 - \varepsilon, x_0 + \varepsilon]$ admette pour $x = x_0$ une dérivée seconde continue au sens large, c'est que la dérivée première existe et soit finie dans un voisinage de x_0 et que de plus les deux expressions $f''(x)$ et $f'(x)$ aient toutes deux une limite finie lorsque x tend vers x_0 .*

(1) Voir ALT, *Dissertation*, Vienne, 1932, p. 15.

(2) *Mathematische Annalen*, 103, 1930, p. 480.

(3) Voir ALT, *Dissertation*, Vienne, 1932, p. 7.

S'il en est ainsi, ces deux limites sont égales et leur valeur commune est $f''(x_0)$. De plus, la dérivée seconde (au sens classique) existe presque partout dans un voisinage de x_0 .

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la généralisation de Th. De Donder du théorème d'indépendance de Hilbert. Note de M. JULES GÉBÉNIAT.

1. LEMME. — Soient x^1, \dots, x^n les variables indépendantes; y^1, \dots, y^m les fonctions et

$$(1) \quad j_{(\alpha)}^i \equiv \partial x_{\alpha}^i \delta' y^{\alpha} \quad \text{avec} \quad \delta' x^i \equiv 0$$

un invariant intégral relatif des équations aux différentielles totales, immédiatement intégrables ⁽¹⁾ ou non,

$$(2) \quad dy^{\beta} = Y_i^{\beta} dx^i \quad (\alpha, \beta = 1, \dots, m; i = 1, \dots, n),$$

on a donc, par définition, identiquement en $x^1, \dots, x^n, y^1, \dots, y^m$,

$$(3) \quad \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial x^i} + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial y^{\beta}} Y_i^{\beta} + \partial x_{\alpha}^i \frac{\partial Y_i^{\beta}}{\partial y^{\alpha}} \equiv \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial y^{\alpha}},$$

où \mathcal{R} est une fonction des x et des y .

Pour que la forme

$$(4) \quad \Lambda_n = \partial x_{\alpha}^i \delta(x^1, \dots, x^{i-1}, y^{\alpha}, x^{i+1}, \dots, x^n) + (\mathcal{R} - \partial x_{\alpha}^i Y_i^{\alpha}) \delta(x^1, \dots, x^n)$$

soit une différentielle exacte n -uple, il faut et il suffit que les $j_{(\alpha)}^i$ soient des différentielles exactes 1-uples.

2. THÉORÈME D'INDÉPENDANCE. — Soit \mathcal{F} une fonction des variables $x^i, y^{\alpha}, y^{\gamma}$. Soient alors

$$(5) \quad \bar{y}_i^{\alpha} \equiv \bar{y}_i^{\alpha}(x^1, \dots, x^n, y^1, \dots, y^m),$$

mn fonctions qui satisfont aux équations des extrémales relatives à \mathcal{F} ; autrement dit, on a identiquement, en $x^1, \dots, x^n, y^1, \dots, y^m$,

$$(6) \quad \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y^{\alpha}} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_i^{\alpha}} \right) = 0, \quad \text{où} \quad \frac{d}{dx} = \frac{\partial}{\partial x^i} + \bar{y}_i^{\beta} \frac{\partial}{\partial y^{\beta}},$$

⁽¹⁾ Dans sa Note des *Comptes rendus*, 136, 1913, p. 868, Th. De Donder suppose que les équations (2) sont immédiatement intégrables, et cela en vue de construire un champ d'extrémales.

le tiret horizontal placé au-dessus d'une fonction indique qu'on a remplacé les y^α par les fonctions (5). Posons

$$(1') \quad j_{(i)} \equiv \bar{p}_\alpha^i \delta^i y^\alpha, \quad \text{où } \bar{p}_\alpha^i \equiv \overline{\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_i^\alpha} \right)}$$

et utilisons les équations aux différentielles totales immédiatement intégrables ou non :

$$(2') \quad dy^\alpha = \bar{y}_i^\alpha dx^i.$$

On vérifiera qu'on a, en vertu de (6), identiquement en x, y ,

$$(3') \quad \frac{\partial \bar{p}_\alpha^i}{\partial x^i} + \frac{\partial \bar{p}_\alpha^i}{\partial y^\beta} y_i^\beta + \bar{p}_\beta^i \frac{\partial \bar{y}_i^\beta}{\partial y^\alpha} = \frac{\partial \bar{\mathcal{F}}}{\partial y^\alpha}.$$

Considérons la forme n -uple :

$$(4') \quad \bar{j} = \bar{p}_\alpha^i \delta(x^1, \dots, x^{i-1}, y^\alpha, x^{i+1}, \dots, x^n) + (\bar{\mathcal{F}} - \bar{p}_\alpha^i y_i^\alpha) \delta(x^1, \dots, x^n);$$

d'où, la généralisation de Th. De Donder (*loc. cit.*) du théorème d'indépendance de Hilbert : pour que \bar{j} soit une différentielle exacte n -uple, il faut et il suffit que les $j_{(i)}$ soient des différentielles exactes 1-uples.

3. THÉORÈME. — Soit $V_{(i)} \equiv V_{(i)}(x^j, y^\alpha)$ une solution quelconque de l'équation de Jacobi généralisée ⁽¹⁾ correspondant aux équations des extrémales relatives à \mathcal{F} . Écrivons

$$(7) \quad \bar{p}_\alpha^i \equiv \frac{\partial V_{(i)}}{\partial y^\alpha} \quad \text{et} \quad \overline{\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_i^\alpha} \right)} = \frac{\partial V_{(i)}}{\partial y^\alpha}.$$

La forme (1') sera alors une différentielle exacte et les \bar{y}_i^α tirés de (7) satisferont aux identités (6). La forme \bar{j} , où les $\bar{p}_\alpha^i, \bar{y}_i^\alpha$ sont définis par (7), sera donc une différentielle exacte.

4. L'excès de Weierstrass. — Soit $y_0^\alpha(x)$ une solution des équations $dy^\alpha/dx^i = \bar{y}_i^\alpha$, où les \bar{y}_i^α satisfont à (6). Cette solution y_0^α sera une extrémale relative à \mathcal{F} . La formule d'excès de Weierstrass généralisée se déduira donc

⁽¹⁾ Pour plus de détails, voir TH. DE DONDER, *Bull. Ac. R. Belg.*, Cl. des Sc., 16, 1930, p. 704, ou *Théorie invariante du Calcul des Variations*, nouvelle édition, 1935, Chap. IX et X.

encore du théorème d'indépendance de Hilbert-De Donder comme nous l'avons montré ailleurs ⁽¹⁾.

5. Les m_n fonctions ⁽⁵⁾ définissent un champ de géodésiques de C. Carathéodory et de H. Weyl ⁽²⁾.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de Fourier lacunaires. Théorèmes directs.* Note de MM. S. MANDELBROJT et NORBERT WIENER, présentée par M. Émile Borel.

Mandelbrojt a démontré les théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — 1° Si $f(t)$ est intégrable L dans l'intervalle $(0, 2\pi)$, et si

$$\lim_{\alpha \rightarrow +0} \left\{ - \left(\frac{1}{\log \alpha} \right) \log \left[- \log \int_{t_0}^{t_0 + \alpha} |f(t)| dt \right] \right\} = \delta > 0 \quad (0 \leq t_0 < 2\pi);$$

2° Si

$$f(t) \sim \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n_\nu t + b_n \sin n_\nu t),$$

où

$$\sum n_\nu^{-\sigma-\varepsilon} < \infty, \quad \sum n_\nu^{-\sigma+\varepsilon} = \infty \quad (\text{pour tout } \varepsilon > 0) \quad (\sigma < 1);$$

3° Si

$$\delta > \sigma(1-\sigma)^{-1},$$

la fonction $f(t)$ est nulle presque partout ⁽³⁾.

THÉORÈME II. — 1° Si $f(t)$ possède la propriété 2° du théorème I;

2° Si $f(t)$ est indéfiniment dérivable, ses dérivées vérifiant les inégalités

$$|f^{(n)}(t)| < K^n m_n \quad (0 \leq t \leq 2\pi)$$

où

$$\frac{1}{\sigma} > \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log m_n}{n \log n};$$

3° Si

$$f^{(n)}(0) = 0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$f(t)$ est identiquement nulle (Mandelbrojt, loc. cit.).

⁽¹⁾ Bull. Ac. R. Belg., Cl. des Sc., 21, 1935, p. 385.

⁽²⁾ Annals of Mathematics, 36, 1935, p. 607, ainsi que Physical Review, 46, 1934, p. 505.

⁽³⁾ MANDELBROJT, Séries de Fourier et classes quasi-analytiques de fonctions, Paris, 1935, p. 101 et 128.

La méthode de Mandelbrojt relève essentiellement de la possibilité de construire une famille de fonctions $\varphi_\alpha(t)$ ($t \geq 0$), nulles pour $t > \alpha$, leurs maxima $M_\alpha = \text{Max} |\varphi_\alpha(t)|$ ne croissant pas trop vite lorsque $\alpha \rightarrow 0$, leurs coefficients de Fourier étant tous nuls pour les indices $n = n_\nu$ ($\nu = 1, 2, \dots, p-1, p+1, \dots$) sauf pour $\nu = p$, les coefficients d'indice n_p ne décroissant pas trop vite avec α . M. Mandelbrojt a réalisé cette construction en partant de la théorie des fonctions quasi-analytiques.

Or Wiener et Palay ont démontré que si $\Phi(z)$ est une fonction entière telle que $\Phi(z) = o(e^{\alpha|z|})$, $\int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(x)|^2 dx < \infty$, la fonction $g(t)$, dont $\Phi(z)$ est la transformée de Fourier, est liée à celle-ci par la relation $\Phi(z) = \int_{-\alpha}^{\alpha} g(t) e^{itz} dt$ (*). Les méthodes de Wiener et Palay permettent alors de construire des fonctions $g_\alpha(t)$ pouvant intervenir dans les démonstrations des théorèmes de Mandelbrojt au même titre que les fonctions $\varphi_\alpha(t)$ de ce dernier. La théorie des transformées de Fourier fournit ainsi un instrument utile dans les considérations qui précèdent. En remarquant que les théorèmes de Denjoy-Carleman peuvent également être démontrés par la théorie des transformées de Fourier (Palay and Wiener, *loc. cit.*), on pourra comparer facilement les deux méthodes dont il est question dans cette Note. (Étant donné la relation qui existe entre la théorie des fonctions quasi-analytiques et celle des transformées de Fourier.) Voici les grandes lignes de la démonstration du théorème I.

Soient $z = x + iy$, $\mathfrak{S} = 1 + \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$), $N > 2^{\frac{1}{\mathfrak{S}}} - 1$, et posons

$$F(z) = \frac{\sin \pi z}{z \prod_{n < N} \left(1 - \frac{z^2}{[n^{\mathfrak{S}}]^2}\right)}, \quad \Phi_\alpha(z) = \prod_{n > 1} \left(1 - \frac{z^2}{n^{\frac{2}{\mathfrak{S}}}}\right) F(\alpha z + i).$$

On a pour tout $\sigma' > \sigma$ ($1/\mathfrak{S} > \sigma'$), A et $B^{\sigma'}$ étant des constantes > 0 ,

$$(1) \quad |\Phi_\alpha(x)| < B^{\sigma'} e^{-A(|x|^\alpha)^{\frac{1}{\mathfrak{S}}} + x^{\sigma'}},$$

$$(2) \quad \Phi_\alpha(z) = o(e^{K\alpha|z|}) \quad (K > \pi).$$

Il résulte de la théorie des transformées de Fourier

$$\Phi_\alpha(z) = \int_{-K\alpha}^{K\alpha} g_\alpha(t) e^{itz} dt; \quad \int_{-\infty}^{\infty} |x \Phi_\alpha(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-K\alpha}^{K\alpha} |g'_\alpha(t)|^2 dt,$$

(*) PALAY and WIENER, *American Math. Soc. Colloquium Publication*, 19, 1934, p. 12 et 14.

d'où l'on tire, en vertu de (1),

$$\int_{k\alpha}^{k\alpha} z_2(t) dt = O\left(e^{\frac{\sigma'}{1-\sigma'}z}\right),$$

$$\text{Max}_{k\alpha} |g_\alpha(t)| = O\left(e^{\frac{\alpha - \sigma'}{1-\sigma'}S}\right),$$

Posons $t_0 = 0$, $n_1 = 0$; on a, pour α assez petit,

$$a_0 = \int_0^{2k\alpha} f(t) g(t - k\alpha) dt \left[\int_0^{2k\alpha} g(t - k\alpha) dt \right]^{-1} = \frac{1}{\text{sh } \pi} \int_0^{2k\alpha} f(t) g(t - k\alpha) dt.$$

D'où il résulte

$$|a_0| \leq \text{Max}_{|t| \leq k\alpha} |g_\alpha(t)| \int_0^{2k\alpha} |f(t)| dt = \int_0^{2k\alpha} |f(t)| dt \cdot O\left(e^{\frac{\alpha - \sigma'}{1-\sigma'}S}\right).$$

En donnant à α les valeurs α_n telles que

$$\int_0^{2k\alpha_n} |f(t)| dt < e^{-(2k\alpha_n)^{-\delta+\eta}} \quad (\eta > 0, \text{ petit}),$$

on voit, en posant $\alpha_n \rightarrow 0$, que $a_0 = 0$. Pour démontrer que a_{n_p} est égal à zéro on remplacera $f(t)$ par $f(t) \cos n_p t$; de même pour b_{n_p} , on considérera $f(t) \sin n_p t$.

Si l'on suppose que $f(t)$ est une fonction paire (et si $t_0 = \pi$) les démonstrations se simplifient, car on peut alors n'employer qu'une seule fonction $\Phi(z)$, au lieu d'une famille Φ_α .

Quant au théorème II, Mandelbrojt l'a tiré du théorème I, mais on peut aussi le démontrer directement.

THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ. — *Le problème de Barré de Saint-Venant dans un milieu homogène qui se déforme à partir d'un état de contrainte.*

Note ⁽¹⁾ de M. CHARLES PLATRIER, présentée par M. Émile Jouguet.

Cette Note fait suite à deux Communications ⁽²⁾ sur des généralisations du problème de Saint-Venant, dont les notations sont à nouveau adoptées ici. Je suppose que la barre homogène parfaitement flexible de

⁽¹⁾ Séance du 29 juin 1936.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1650 et 1906.

Saint-Venant est, *après déformation*, un prisme de génératrices parallèles à Oz, et que ce prisme est déformé, non plus à partir d'un état sans contrainte, dit naturel, mais à partir d'un état de contrainte, les tensions étant dans la barre avant déformation, définies par le tenseur $\bar{T}_0(0, 0, \gamma_{13}, 0, 0, 0)$, dont la coordonnée non nulle γ_{13} est la même en tout point du milieu élastique. Je suppose en outre que

$$\Delta_{14} = \Delta_{24} = \Delta_{34} = \Delta_{64} = \Delta_{15} = \Delta_{25} = \Delta_{35} = \Delta_{65} = 0,$$

dans le milieu en question, dont la nature dépend alors de treize coefficients de Lamé arbitraires, conformément aux hypothèses (3) de ma Note du 8 juin déjà citée. Pour éviter de longs développements de calcul, je vais donner ci-dessous la solution du problème de Saint-Venant dans les conditions précitées, en supposant les nombres $\varpi_1, \varpi_2, \varpi_3, \varpi_4, \varpi_5, \varpi_6$ tels que

$$\begin{aligned}\varpi_1 = \varpi_2 &= \sigma, & \varpi_3 &= 0, \\ \varpi_4 = \varpi_5 &= \tau, & \varpi_6 &= 0,\end{aligned}$$

σ et τ étant deux nouveaux nombres (mais il n'existe aucune difficulté analytique nouvelle à laisser $\varpi_1, \varpi_2, \varpi_3, \varpi_4, \varpi_5, \varpi_6$ quelconques, comme je l'ai fait dans ma Note précitée du 8 juin).

Les dernières hypothèses que je viens de faire sont en particulier réalisées dans le cas de M. Boussinesq où :

$$(2) \quad \sigma = \frac{\lambda'}{2(\lambda + \mu)}, \quad \tau = \frac{\lambda(\mu + 2\mu'') + 2\mu\mu'' + \lambda^2 - \lambda'^2}{\mu'(\lambda + \mu)}.$$

Sans nous limiter à ce cas particulier, posons

$$(3) \quad \frac{\Delta}{\Delta_{33}} = 2\mu'\tau, \quad \frac{\gamma_{13}}{2\mu'} = k, \quad \varpi = \frac{\sigma}{\tau - k(1 - 2\sigma)},$$

μ' étant un coefficient de Lamé, k et ϖ deux nouveaux nombres. La solution du problème ci-dessus défini est donnée par les formules :

$$(4) \quad \begin{cases} N_1 = N_2 = T_{33} = 0, \\ N_3 = \gamma_{13} + \varepsilon(ax + by) + mx + ly + c, \\ 2T_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial y} + b[\varpi(1+k)x^2 - y^2] + 2nx(1+k), \\ 2T_2 = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + a[\varpi(1+k)y^2 - x^2] - 2ny(1+k), \end{cases}$$

$\varphi(x, y)$ étant une fonction harmonique telle que, sur le contour L de la section droite du prisme déformé de Saint-Venant dont la normale a pour

cosinus directeurs λ, μ, ν

$$(5) \quad \frac{d\varphi}{dn} = \lambda \{ 2n(1+k)y + a[x^2 - \varpi y^2(1+k)] \} \\ - \mu \{ -2n(1-k)x + b[y^2 - \varpi x^2(1+k)] \};$$

Les déformations et la rotation sont définies par

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} e_1 = e_2 = -\sigma e_3, \quad g_3 = 0, \quad 2\mu' e_3 &= \frac{\varpi}{\sigma} (N_3 - \eta_3); \\ 2\mu' g_1 &= \frac{T_1}{1-k} + \frac{k\varpi}{1-k} \left[axy + \frac{b}{2}(y^2 - x^2) \right] - \frac{2nk}{1-k} x + \frac{k}{1+k} \frac{\varpi}{\sigma} \left(\frac{bz^2}{2} + lz \right); \\ 2\mu' g_2 &= \frac{T_2}{1-k} + \frac{k\varpi}{1-k} \left[bxy + \frac{a}{2}(x^2 - y^2) \right] + \frac{2nk}{1-k} y + \frac{k}{1+k} \frac{\varpi}{\sigma} \left(\frac{az^2}{2} + mz \right); \\ 2\mu' p &= \frac{1}{k} (2\mu' g_1 - T_1), \quad 2\mu' q = -\frac{1}{k} (2\mu' g_2 - T_2), \\ 2\mu' r &= \varpi [z(bx - ay) + lx - my] + 2nz. \end{aligned} \right.$$

Il est essentiel de souligner que la solution ci-dessus suppose une barre qui, après déformation, est un prisme droit à génératrices parallèles à Oz . Si la barre était, un prisme avant déformation, il faudrait ajouter au second membre de la condition (5) le terme

$$(7) \quad \eta_3[(q + g_2)\alpha - (p + g_1)\beta]$$

et remplacer dans cette condition λ, μ, ν par α, β, γ cosinus directeurs de la normale à la section droite du prisme initial, en vertu des relations

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda &= \alpha(1 + e - e_1) + (q + g_2)\gamma - (r + g_3)\beta, \\ \mu &= \beta(1 + e - e_2) + (r + g_3)\alpha - (p + g_1)\gamma, \\ \nu &= \gamma(1 + e - e_3) + (p + g_1)\beta - (q + g_2)\alpha. \end{aligned} \right.$$

Mais alors, en vertu des relations (6), le terme (7) est fonction de z et la recherche de $\varphi(x, y)$ n'est plus possible que si les flexions sont nulles ou si la tension initiale η_3 est nulle (cas examiné dans ma Note du 8 juin déjà citée) ou infiniment petite.

La généralisation précédente du problème de Saint-Venant peut d'ailleurs être associée à une autre généralisation concernant l'imparfaite flexibilité du milieu élastique comme je l'ai exposé dans ma Note du 18 mai déjà citée.

ASTRONOMIE. — *Sur l'irrégularité de la rotation de la Terre.*

Note (1) de M. NICOLAS STOYKO, présentée par M. Ernest Esclangon.

L'étude de mouvement de la Lune et des planètes a montré l'existence d'irrégularités dans la rotation de la Terre. Ces irrégularités peuvent atteindre une seconde de temps ou plus par an (2).

L'étude de ces mouvements permet de déceler des irrégularités à longue période dans la rotation de la Terre, tandis que les irrégularités à courte période ne peuvent être déterminées par cette méthode : ce sont les horloges de précision qui peuvent donner la possibilité de les découvrir.

La comparaison des horloges de deux services horaires, ou plus, pourra permettre de reconnaître une part d'irrégularité attribuable à la rotation de la Terre, une autre à la marche des horloges.

En utilisant les données se rapportant aux pendules du Bureau International de l'Heure (3), nous avons trouvé les résidus moyens suivants de marche journalière (moyennes mensuelles) par rapport à une formule linéaire :

1934.	1934-1935.	1935.	1935-1936.
16 janv.. +0,0021	14 août. +0,0027	12 mars. -0,0020	8 oct.. +0,0009
15 févr.. +0,0008	13 sept. -0,0001	11 avril. -0,0004	7 nov.. -0,0004
17 mars. +0,0010	13 oct.. -0,0016	11 mai.. -0,0020	7 déc.. +0,0021
16 avril. -0,0004	12 nov.. -0,0018	10 juin.. -0,0007	6 janv.. +0,0024
16 mai.. -0,0005	12 déc.. +0,0024	10 juill.. -0,0009	5 févr.. +0,0027
15 juin.. -0,0007	11 janv. -0,0007	9 août.. -0,0006	6 mars. -0,0005
15 juill.. +0,0023	10 févr. -0,0011	8 sept.. +0,0014	5 avril. -0,0014

Ces résultats sont représentés graphiquement dans la figure ci-contre (ligne continue). Nous donnons sur la même figure les résidus correspondants des horloges à quartz de l'Institut Physico-Technique de Charlottenburg (ligne pointillée), d'après MM. A. Scheibe et U. Adelsberger (4). On remarque que les deux courbes pour la période de 18 mois (de jan-

(1) Séance du 29 juin 1936.

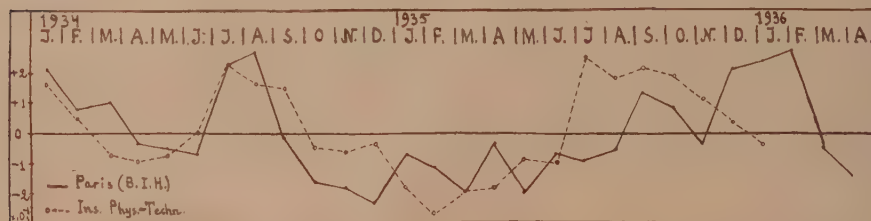
(2) E. BROWN, *Transactions Astronom. Observatory of Yale University*, 3, VI, 1926, p. 209.

(3) N. STOYKO, *Bulletin Horaire*, 6, 1936, p. 27.

(4) A. SCHEIBE et U. ADELSBERGER, *Physikalische Zeitschrift*, 37, cahier 11, 1936, p. 415.

vier 1934 à juin 1935) sont presque parallèles. Dans la dernière partie (de juillet 1935 à janvier 1936), il existe une faible discordance qui peut provenir du fait qu'on n'a pas réussi à éliminer avec quelque certitude les variations dues à la marche des garde-temps.

Chaque courbe représente la somme des erreurs qu'il est possible d'attribuer, selon toute vraisemblance, aux irrégularités de la rotation de la Terre et des horloges. La différence des deux courbes dépend seulement des irrégularités des horloges de deux services. On peut former trois équations dont la résolution nous donne, pour l'irrégularité moyenne journalière de la rotation de la Terre : $E_r = 0^s,0010$, pour celle des horloges de Paris : $E_{pa} = 0^s,0008$ et pour celle de l'Institut Physico-Technique : $E_I = 0^s,0008$.



Pour la période d'octobre 1934 à août 1935 la courbe de Paris donne un retard de $0^s,39$ ($0^s,00143 \times 270$) dans la rotation de la Terre et celle de l'Institut Physico-Technique $0^s,35$ ($0^s,00129 \times 270$); les deux valeurs sont concordantes.

On ne peut pas encore reconnaître si les irrégularités dans la rotation de la Terre sont périodiques et la valeur de la période. L'intervalle entre les deux maxima de retard dans la rotation de la Terre est de 10 mois pour les deux courbes. L'intervalle entre les deux maxima d'accélération est de 16 mois (Paris) et de 13 mois (Institut Physico-Technique). Etant donné la discordance entre les périodes, il faut attendre encore pour formuler une conclusion avec certitude.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une définition de la légalité de la mécanique quantique.* Note de M. **RENÉ DUGAS**, présentée par M. Louis de Broglie.

M'appuyant sur un Mémoire de M. J.-L. Destouches ⁽¹⁾, je m'efforcerai de préciser ce qui subsiste de légalité en mécanique quantique.

1. *Observation maximum.* — L'état d'un système est caractérisé par l'observation maximum que l'on peut effectuer sur lui à un instant donné.

Au sens classique, cette observation est la mesure simultanée de toutes les variables spécifiant l'état. Pour une particule à un degré de liberté de coordonnée x et de moment conjugué p , l'observation maximum sera la mesure de x et de p (axiome copernicien des conditions initiales):

Au sens quantique, cette observation est la mesure simultanée du plus grand nombre possible d'observables attachées au système. Pour une particule à un degré de liberté, ce sera la mesure soit de x (axiome scholastique des conditions initiales), soit de p , soit d'une seule grandeur $F(x, p)$.

2. *Condition A : prévisibilité.* — A partir de l'observation maximum spécifiant l'état X_0 d'un système à l'instant t_0 , il doit être possible d'effectuer, à l'égard de ce système à l'instant t , des prévisions que l'on notera $X(t)$.

M. J.-L. Destouches écrit cette condition.

(a) $X(t) = \mathcal{U}(t) X_0$ (\mathcal{U} désignant un opérateur appliqué à X_0).

Il fait les hypothèses suivantes :

a_1 , homogénéité du temps, en l'absence d'actions extérieures dépendant du temps;

a_2 , propriété pour les \mathcal{U} de former un groupe.

3. *Relativité.* — L'équation (a) traduit la science d'un observateur unique. Si des observateurs différents peuvent vérifier cette loi, il y aura un principe de relativité traduisant l'invariance des \mathcal{U} pour l'ensemble des repérages correspondants.

4. *Condition B : stabilité.* — Dans toute théorie douée de sens physique, de faibles erreurs de mesure traduites par une incertitude banale sur X_0 ne doivent entraîner que de faibles oscillations de $X(t)$.

La nécessité de cette condition a été mise en évidence par Duhem.

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 22, 1936, p. 525.

M. Bouligand a défini et M. J.-L. Destouches a généralisé les conditions qui permettent de juger de la stabilité (ou de l'instabilité) des propositions mathématiques.

L'existence de voisinages dans l'ensemble des X_0 (ou des X en vertu de A) fait de cet ensemble un espace abstrait (\mathcal{X}). X doit être stable dans cet espace par rapport à X_0 . En outre le paramètre t étant l'un des éléments de toute observation, \mathcal{U} doit être une fonction continue de t .

M. J.-L. Destouches parvient ainsi, en supposant en outre que \mathcal{U} est différentiable par rapport à t , au type suivant d'équations

$$(b) \quad \frac{dX}{dt} = \mathcal{X}X, \quad \frac{d\mathcal{U}}{dt} = \mathcal{X}\mathcal{U}$$

\mathcal{X} est un nouvel opérateur dont le domaine opérable comprend l'ensemble des X .

On retrouve ainsi condensées en (b), l'équation de Jacobi de la mécanique classique, l'équation de Schrödinger de la mécanique ondulatoire et celle qui leur correspond dans la mécanique ponctuelle abstraite plus générale de l'espace (\mathcal{X}).

Dans les mécaniques anciennes, la possibilité de prévoir avec certitude le mouvement à partir de X_0 correspond à ce que j'appellerai *légalité*.

En mécanique quantique, l'axiome des conditions initiales est tel que la connaissance soit de x , soit de p , soit d'une seule grandeur $F(x, p)$ suffit à définir un *mouvement* d'une particule. Ces différents mouvements ne peuvent avoir simultanément de sens expérimental. Cette circonstance est liée au caractère *incomplet* (au sens copernicien) de l'observation maximum.

En outre, hormis le cas des intégrales premières, $X(t)$ ne sera *presque jamais* une fonction propre de l'observable α dont X_0 est fonction propre. Le développement en série de X suivant les fonctions propres de α permettra seulement de prévoir les probabilités des différentes valeurs possibles de α . Nous dirons que pour l'observable α , à partir d'une mesure initiale de celle-ci, il y a seulement *semi-légalité*, ceci par opposition à la légalité qui règle l'évolution de l'état du système.

L'axiome quantique des conditions initiales comprend comme cas particulier l'axiome scholastique correspondant. Après une mesure *exacte* de la coordonnée x d'une particule, le point abstrait qui figure l'état de celle-ci obéit bien à une loi de type scholastique, mais il est facile de voir que cette analogie purement formelle ne s'étend pas aux observables liées à la particule. Au surplus, si l'on tient compte de l'incertitude σ_0 qui affecte néces-

sairement la mesure de x à l'instant initial, il faut pour achever de déterminer l'état initial, mesurer p à h/σ_0 près, ce qui écarte immédiatement du cas scholastique.

Il est d'autre part bien connu que la légalité copernicienne ne peut se retrouver que macroscopiquement, par voie de compensation statistique, sur un ensemble d'individus x et p dont les incertitudes sont conjuguées par la relation d'Heisenberg.

Ainsi la mécanique quantique est-elle caractérisée en général par l'existence d'une semi-légalité des observables, à partir de conditions initiales s'écartant essentiellement de celles de la mécanique ordinaire.

A ce sujet rappelons que, si l'axiome copernicien des conditions initiales doit être considéré comme dicté par l'expérience macroscopique, il n'est nullement de nécessité logique. Painlevé a en effet montré l'indépendance de cet axiome et du *principe de causalité*, lequel n'exprime au fond que l'impossibilité pour le temps et l'espace d'être des causes efficientes. Aucune objection théorique ne peut donc être faite à l'abandon de cet axiome dans le domaine microscopique.

La mécanique quantique conserve les caractères de stabilité et de relativité de la mécanique ordinaire; le premier doit s'entendre de la stabilité d'une distribution de probabilités, dans tous les cas de semi-légalité.

CHALEUR. — *Les dimensions théoriques des tourbillons cellulaires de Bénard.*

Note de M. **PIERRE VERNOTTE**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons ⁽¹⁾ opposé au calcul théorique de la dimension de ces tourbillons, effectué pour la première fois par Lord Rayleigh, des objections de principe qui ne semblent guère susceptibles d'être levées. On ne pourrait donc voir, dans l'accord du calcul et de l'expérience, qu'un hasard heureux, ou, plus justement, une nouvelle confirmation de ce résultat banal que deux théories différentes, et même opposées, peuvent conduire aux mêmes équations. Cet accord devient remarquable dans le cas des cellules hexagonales, si l'on compare la largeur théorique des hexagones avec la valeur minimum observée. Mais rien, dans le calcul de Lord Rayleigh, qui n'est d'ailleurs développé que dans un cas-limite, ne fait jouer un rôle spécial à ce minimum. Le fait brutal, c'est que la largeur des tourbillons d'un type donné, observée expérimentalement, est assez variable, et cela rend beau-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1764.

coup moins saisissant l'accord d'ailleurs indéniable, de l'expérience et du calcul.

Dans ladite Note, nous avons proposé une procédure théorique toute différente. Nous voudrions ici, en rectifiant une erreur matérielle et apportant, par suite, à certaines conclusions, des modifications de détail, préciser la véritable position de la question, et attirer tout spécialement l'attention sur l'impossibilité d'étudier les tourbillons au moyen des équations de l'hydrodynamique réduites aux termes linéaires, et appliquées à un domaine de frontières fixes.

Nous avons montré, en étudiant les mouvements possibles (à deux dimensions) d'un fluide disposé dans une cuvette plate de profondeur h , dont le fond est pris pour plan des xy , que les *solutions simples* ue^{nt} , wv^{nt} , relatives aux vitesses horizontale et verticale, étaient données par

$$(1) \quad u = \gamma \cos \alpha x [\alpha \Lambda \cos \gamma z - \gamma \Lambda' \sin \gamma z - \alpha \Lambda \operatorname{ch} \alpha z - \alpha \Lambda' \operatorname{sh} \alpha z],$$

$$(2) \quad w = \alpha \sin \alpha x [\gamma \Lambda' \cos \gamma z + \alpha \Lambda \sin \gamma z - \gamma \Lambda' \operatorname{ch} \alpha z - \gamma \Lambda \operatorname{sh} \alpha z].$$

Il faut exprimer encore qu'à la surface libre, la force normale est nulle ($\partial w / \partial z = 0$), ainsi que la force tangentielle ($\partial u / \partial z + \partial w / \partial x = 0$), et que la pression est constante ($\partial p / \partial x = 0$), ce qui donne les trois conditions

$$(3) \quad (\alpha \operatorname{sh} \alpha h + \gamma \sin \gamma h) \Lambda' = \alpha (\cos \gamma h - \operatorname{ch} \alpha h) \Lambda,$$

$$(4) \quad \gamma [(\alpha^2 - \gamma^2) \cos \gamma h - 2\alpha^2 \operatorname{ch} \alpha h] \Lambda' = \alpha [(\gamma^2 - \alpha^2) \sin \gamma h + 2\alpha \gamma \operatorname{sh} \alpha h] \Lambda,$$

$$(5) \quad \Lambda' \operatorname{sh} \alpha h + \Lambda \operatorname{ch} \alpha h = 0.$$

A partir de (3) et (4), et de (3) et (5), on obtient pour définir α et γ

$$(6) \quad \alpha(3\gamma^2 - \alpha^2) \operatorname{sh} \alpha h \sin \gamma h + \gamma(3\alpha^2 - \gamma^2) \operatorname{ch} \alpha h \cos \gamma h - \gamma(3\alpha^2 - \gamma^2) = 0,$$

$$(7) \quad \alpha \operatorname{th} \alpha h + \gamma \operatorname{tang} \gamma h = 0.$$

[L'équation (6) ne se dédouble pas, comme nous l'avons écrit par erreur].

On définit ainsi les *petits* mouvements existant dans le fluide entièrement homogène, et s'y amortissant : il ne s'agit pas encore de tourbillons entretenus.

Une difficulté apparaît déjà. En exprimant, à la surface, la nullité de la force normale ($\partial w / \partial z = 0$), nous exprimons que la vitesse verticale est maximum, et, en même temps, à cause de la relation d'incompressibilité ($\partial u / \partial x + \partial w / \partial z = 0$), que $\partial u / \partial x$ est nul quel que soit x , c'est-à-dire que la vitesse horizontale est nulle. La conservation du fluide est bien exprimée à l'intérieur d'un élément de volume, mais elle ne l'est plus à la surface, où il faudrait pouvoir écrire que le fluide ne sort pas de son domaine. De ces

remarques on peut rapprocher cette constatation déjà faite par M. Marcel Brillouin dans ses *Leçons sur la viscosité*, qu'on oublie généralement d'écrire les équations de la viscosité, à la surface libre. En fait le paradoxe se résout en ceci que la surface libre ne reste pas immobile; mais cela prouve qu'on ne pourrait réellement traiter le problème, qu'en tenant compte de la déformation de la surface libre. Or de tels problèmes sont en général inabordables.

Dans une théorie des tourbillons entretenus, nous ne conserverons donc, des équations de l'hydrodynamique, que ce qui ne pourrait pas n'en pas être conservé, posant que les autres équations ne sont pas vérifiées, et essayant d'y suppléer par des considérations physiques sur les conditions mêmes d'un entretien.

Nous maintenons l'équation (4) exprimant la nullité de la force tangentielle à la surface libre. Nous renonçons aux équations (3) et (5) à cause de la difficulté signalée ci-dessus, et parce que nous n'aurions plus le droit de négliger la capillarité. Un certain arbitraire subsiste relativement aux conditions que l'on voudra alors exprimer. Il nous semble aujourd'hui que le plus judicieux est de poser que les amplitudes A et A' doivent être indéterminées (des équations linéaires ne devant pas permettre de déterminer des amplitudes entretenues), ce que nous faisons en annulant séparément les deux membres de l'équation (4). On est conduit ainsi aux équations

$$(8) \quad (\gamma^2 - \alpha^2) \sin \gamma h = -2\gamma\alpha \operatorname{sh} \alpha h,$$

$$(9) \quad \alpha \operatorname{tang} \gamma h = \gamma \operatorname{th} \alpha h.$$

Les premières solutions sont

$$(\alpha h)_1 = 1,228, \quad (\alpha h)_2 = 1,787, \quad (\alpha h)_3 = 2,091, \quad \dots$$

$$(\gamma h)_1 = 4,39, \quad (\gamma h)_2 = 10,822, \quad (\gamma h)_3 = 17,148,$$

Les racines γh d'ordre n plus élevé tendent vers $(4n - 1)\pi : 2$. Quant aux racines αh , elles ont cette propriété remarquable d'être assez voisines entre elles, et de ne croître que très lentement avec leur numéro d'ordre.

Pour n'avoir pas de brouillage, il faut supposer qu'on n'entretient à la fois qu'un seul type de tourbillons, qui doit, d'autre part, correspondre à un ordre n un peu élevé, l'intensité tourbillonnaire et la puissance dissipée étant d'autant plus grandes, pour une amplitude donnée, que n est plus grand. Mais on ne peut choisir *a priori* la valeur de n , ce qui explique ce fait d'observation qu'un assez grand nombre de valeurs voisines sont possibles pour la largeur des tourbillons.

On trouve que *toutes* les valeurs observées, pour le rapport de la largeur des bandes tourbillonnaires à la profondeur de la cuvette, et qui sont comprises entre 2,20 et 1,95, correspondent, *au centième près*, aux racines successives $(zh)_n$, dont les rangs sont compris entre 7 et 13. Dans le cas des cellules carrées, dont la théorie est analogue, les quatre valeurs observées correspondent, avec la même approximation, aux quatre racines de rangs 5, 9, 10, 12.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence des gaz de l'atmosphère sur la conductibilité électrique de l'oxyde cuivreux*. Note ⁽¹⁾ de M. LÉON DUBAR, présentée par M. Paul Janet.

Nous avons vu ⁽²⁾ que, sous l'effet d'un chauffage de quelques heures dans le vide, même à des températures inférieures à 200° C., l'oxyde cuivreux perdait la conductivité superficielle qu'il avait acquise au cours de diverses manipulations ou même au simple contact de l'air atmosphérique.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence sur cette conductivité, de divers gaz ou vapeurs, entre autres : l'oxygène sec, l'azote débarrassé de vapeur d'eau et d'oxygène et enfin la vapeur d'eau.

Les mesures ont été faites sur des échantillons linéaires en formes de lames d'une épaisseur d'environ 1^{mm}. On a mesuré la conductance globale de ces échantillons, sans faire de discrimination entre sa partie superficielle et sa partie interne. D'ailleurs les phénomènes d'adsorption, cause des variations de conductance observées, ont été de toute évidence superficiels en raison de l'absence de porosité de l'oxyde cristallisé, et de la courte durée des expériences.

Nous ne décrirons pas l'appareillage qui a servi à ces recherches et indiquerons simplement qu'il permet de chauffer l'échantillon dans un très bon vide, puis de le mettre en contact successivement ou simultanément avec des gaz et vapeurs diverses. Un piège à air liquide élimine complètement la vapeur d'eau et dessèche l'oxygène et l'azote. On débarrasse l'azote de l'oxygène que ce gaz peut contenir en le laissant en contact pendant 24 heures avec un bâton de phosphore blanc. La vapeur de phosphore ne

⁽¹⁾ Séance du 29 juin 1936.

⁽²⁾ L. DUBAR, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1330.

présente ici aucun inconvénient en raison du piège à air liquide qui la condense.

Voici l'ordre des expériences et les résultats obtenus :

1° Dégazage suivi de contact avec la vapeur d'eau ou l'azote : aucune variation appréciable de conductance.

2° Dégazage suivi de contact avec l'oxygène : croissance régulière et de grande amplitude de la conductance. Dans une expérience, celle-ci était plus que doublée au bout d'une heure.

3° Après contact prolongé avec l'oxygène, on fait le vide dans l'enceinte contenant l'échantillon, puis on isole cette enceinte de la pompe, par fermeture d'un robinet. La conductance qui a décréu légèrement au cours du vide se stabilise à une valeur constante.

4° Si alors, on introduit dans l'enceinte de l'azote sec, on observe une diminution légère de la conductance et cette diminution s'arrête assez rapidement. L'azote aurait sur la conductance une influence légèrement antagoniste de celle de l'oxygène.

4° Par contre la vapeur d'eau introduite dans les mêmes conditions manifeste, même à une pression d'une fraction de millimètre de mercure, une action extrêmement énergique. La conductance, augmentée préalablement par l'oxygène, décroît brutalement sous l'effet de la vapeur d'eau et la diminution se poursuit jusqu'à annulation complète du supplément de conductance. Celle-ci revient à la valeur qu'elle possédait immédiatement après le dégazage.

Cette annulation complète n'a lieu que si le contact de l'échantillon avec l'oxygène a été de courte durée, quelques heures au plus. Pour un contact de longue durée, il semble que l'oxygène diffuse plus ou moins en profondeur et la vapeur d'eau ne supprime plus totalement la conductance supplémentaire acquise.

Plusieurs auteurs ont observé précédemment une action des gaz sur la conductibilité électrique de l'oxydure de cuivre, mais faute d'avoir entrevu l'effet énergétique et très particulier de la vapeur d'eau, ils ont interprété plus ou moins correctement leurs résultats. Nous citerons en particulier O. von Auwers ⁽¹⁾ qui a signalé le premier l'augmentation de la conductance sous l'action de l'oxygène.

Toutes nos expériences ont été faites à la température du laboratoire, soit environ 20° C.

⁽¹⁾ *Naturwiss.*, 6, 1931, p. 133.

En résumé, si nous nous en tenons aux deux gaz qui agissent le plus fortement, la vapeur d'eau annule ou tend à annuler l'action préalable de l'oxygène, mais il est possible aussi que la vapeur d'eau seule diminue la conductivité de la couche superficielle de l'oxyde. Cette diminution est inobservable lorsque la conductivité initiale de ladite couche superficielle est elle-même inobservable, comme c'est le cas après un dégazage soigné.

L'analogie avec l'action de la vapeur d'eau (en l'absence d'oxygène) sur la conductivité des couches métalliques minces rend vraisemblable cette deuxième hypothèse.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Sur les combinaisons anormales de fréquences des lampes de conversion.* Note de MM. M. LAMBREY et S. KRAUTHAMER, présentée par M. Charles Fabry.

La plupart des réglages anormaux et des sifflements des récepteurs superhétérodynes s'expliquent par l'existence, dans le circuit plaque des lampes de conversion, de courants dont les fréquences sont des combinaisons additives ou soustractives entre les harmoniques de la haute fréquence N_1 à recevoir et de la fréquence N_0 de l'oscillatrice locale.

L'origine de ces combinaisons anormales de fréquence est en général attribuée au fait que les expressions de la tension d'hétérodyne locale u_0 et de la tension haute fréquence à recevoir u_1 , qui a subi une première modification, contiennent elles-mêmes des termes de fréquence $2N_0, 3N_0, \dots, 2N_1, 3N_1, \dots$.

Une autre origine possible, sur laquelle on a tort de ne pas insister, est la structure même des caractéristiques statiques de la lampe de conversion. Si u et u' désignent les tensions respectives de grille oscillatrice et de grille de commande l'expression du courant plaque du tube comprend, en dehors du terme essentiel $2buu'$, des termes tels que $3cu^2u', 3cuu'^2, \dots$, produits d'une puissance quelconque de u par une puissance quelconque de u' . De ces termes résultent des composantes de courant plaque, de fréquences $2N_0 \pm N_1, 2N_1 \pm N_0, \dots$.

Nous avons considéré comme digne d'intérêt de rechercher jusqu'à quel point on peut attribuer aux combinaisons anormales de fréquence l'une ou l'autre origine. La réponse est que, *pour les tubes de conversion actuels, ces combinaisons résultent essentiellement de la structure des caractéristiques des lampes.*

Voici, à titre d'exemple, quelques-unes de nos observations à ce sujet. Elles concernent une lampe heptode (2A7) de marque américaine, mais nous avons fait des remarques analogues sur de nombreuses heptodes ou octodes de type différent.

1° La lampe oscille sur la fréquence N_0 . L'amplitude de la tension grille oscillatrice est environ 10 volts. On ne peut déceler dans le circuit oscillant, placé en bouchon sur la grille oscillatrice, aucun courant de fréquence $2N_0$, ce qui n'est pas pour surprendre. La tension, de fréquence $2N_0$, appliquée à la grille oscillatrice est inférieure à $1/200$ de la tension de fréquence N_0 appliquée à la même électrode.

2° Même recherche sur la plaque oscillatrice (dont le circuit comporte la self de réaction de l'hétérodyne locale). On trouve, comme tensions appliquées à cette électrode, pour la fréquence N_0 : 0,90 volt, et pour la fréquence $2N_0$: 0,98 volt.

Ces deux tensions sont du même ordre, mais il convient de noter que la tension instantanée de plaque oscillatrice est pratiquement sans influence sur le courant plaque de sortie. Voici en effet quel est ce courant I pour diverses valeurs des tensions de grille oscillatrice U , de grille de commande U' et de plaque oscillatrice V (microampères, volts).

U	—2	—2	—2
U'	—8	—10	—8
V	204	204	190
I	3400	2400	3350

L'influence de la tension grille oscillatrice sur le courant plaque de sortie est donc plus de cent fois plus grande que celle de la tension plaque oscillatrice sur le même courant. On peut donc complètement négliger la tension harmonique existant sur la plaque oscillatrice.

3° On recherche maintenant les harmoniques de la fréquence N_0 dans le circuit *plaque de sortie*. On trouve un courant de fréquence $2N_0$ neuf fois plus faible que le courant de fréquence N_0 .

On ne constate (à un centième près) *aucune variation du rapport des amplitudes des deux courants soit que la lampe oscille soit qu'on applique à la grille oscillatrice une tension parfaitement sinusoïdale* empruntée à un générateur séparé, la self de réaction du circuit plaque oscillatrice étant court-circuitée.

4° Enfin, il se trouve que la lampe étudiée présente des caractéristiques représentables *sur toute l'étendue désirable* par une formule relativement simple permettant le calcul des harmoniques présents dans le circuit *plaque de sortie* lorsque des tensions parfaitement sinusoïdales sont appliquées soit à la grille oscillatrice soit à la grille de commande. Les résultats du calcul concordent parfaitement avec ceux de l'expérience.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Sur les propriétés en très haute fréquence des triodes à plaque de grand diamètre.* Note ⁽¹⁾ de M. **ÉMILE PIERRET**, présentée par M. Paul Janet.

L'étude de la constante diélectrique des liquides à l'aide d'ondes ultra-courtes entretenues ($\lambda < 50^m$) nécessite l'utilisation de triodes spéciales ou de magnétrons. Les triodes actuellement en usage ne permettent pas de faire varier la fréquence d'une façon continue; en particulier les montages que nous avons décrits ⁽²⁾ donnent une fréquence à peu près stable. Les magnétrons ne peuvent fonctionner que dans un domaine de fréquences assez restreint.

Or il est un problème intéressant qui consiste à vérifier si certaines bandes d'absorption signalées par de nombreux auteurs utilisant des ondes amorties existent encore lorsqu'on emploie des ondes entretenues.

Ce problème ne peut être résolu que s'il est possible de faire varier d'une façon continue la fréquence dans un certain domaine, tout en gardant aux oscillations une amplitude suffisante pour faire de bonnes mesures.

Une étude théorique du fonctionnement des triodes à électrodes cylindriques et à grille chargée montre que ce résultat peut être obtenu en augmentant le diamètre de la plaque.

D'une part la formule de A. Scheibe ⁽³⁾, permettant de calculer la longueur d'onde des oscillations de Barkhausen, en fonction des tensions et des dimensions des électrodes, possède un terme où intervient le rayon de la

⁽¹⁾ Séance du 29 juin 1936.

⁽²⁾ E. PIERRET, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1384 et 1601; 187, 1928, p. 1132.

⁽³⁾ *Annalen der Physik*, 73, 1924, p. 70.

plaque. Ce terme est une fonction $g(x)$, de la forme

$$g(x) = x e^{x^2} \int_0^x e^{-u^2} du, \quad \text{où } x = \sqrt{\frac{V_g}{V_g - V_p} \text{Log} \frac{r_p}{r_g}};$$

V_g , tension de grille; V_p , tension de plaque; r_g , rayon de grille; r_p , rayon de plaque.

Cette fonction croît très rapidement et devient prépondérante dans la formule dès que $x > 1$.

$$[x=1, g(x)=2,03; x=1,2, g(x)=4,088; x=1,5, g(x)=12,190.]$$

Une variation de V_p sera donc d'autant plus efficace sur la longueur d'onde que la fonction $g(x)$ aura une valeur plus élevée, ce qui conduit à augmenter le rapport r_p/r_g .

D'autre part on sait que les électrons qui traversent la grille et sont soumis dans l'espace grille-plaque à un champ retardateur suivent des trajectoires dont la forme dépend de la structure du champ électrique au voisinage des fils de grille. Si la plaque est assez éloignée de la grille et si elle est portée à un potentiel négatif suffisant par rapport au filament, les électrons ne peuvent l'atteindre et leurs points de rebroussement se trouvent dans un volume compris entre deux surfaces cylindriques ayant même axe que la plaque.

Si des oscillations se produisent, les potentiels des électrodes subissent des variations périodiques, d'où une accélération variable des électrons entraînant des fluctuations périodiques de la densité des charges d'espace et un déplacement des surfaces limitant le volume où se trouvent les points de rebroussement des électrons. Au cours de ce déplacement, la surface-limite extérieure peut atteindre la plaque; des électrons sont alors captés par cette dernière, d'où l'apparition d'un courant de plaque permettant de déceler les oscillations et favorisant les réglages. Dans ce cas, le déplacement des surfaces de rebroussement est donc limité par la présence de la plaque; le domaine dans lequel on peut faire varier la tension de plaque est assez étroit; les trajets électroniques varient peu et la fréquence reste à peu près constante.

Au contraire, si l'on donne à la plaque un grand diamètre et une tension négative convenable, les surfaces de rebroussement seront assez éloignées de la plaque et ne l'atteindront jamais, même quand les oscillations auront leur amplitude maximum; le courant de plaque sera nul, mais, les surfaces-limites pouvant se déplacer librement, il doit en résulter la possibilité de

faire varier la tension de plaque dans un domaine plus grand et par suite de modifier sensiblement les trajets électroniques, donc la longueur d'onde, même dans les domaines d'oscillation d'ordre supérieur ⁽¹⁾.

L'expérience a confirmé ces prévisions.

Nous avons étudié une série de triodes dont le rapport r_p/r_g était voisin de 5, alors que dans la plupart des lampes utilisées jusqu'ici, ce rapport était compris entre 1,8 et 2,8.

Nous avons pu obtenir, en combinant convenablement les tensions de grille et de plaque une série de domaines d'oscillations ($\lambda = 12\text{ cm}$ à $\lambda = 110\text{ cm}$).

Ainsi, avec une tension de grille de 120 volts et une tension de plaque variable (— 160 volts à — 98 volts), la longueur d'onde a crû, d'une façon continue, de $\lambda = 14\text{ cm}$, 7 à $\lambda = 17\text{ cm}$. En réduisant le diamètre de la plaque, la variation de λ dans le même domaine n'est plus que de quelques millimètres.

Ce procédé a cependant un grave inconvénient : l'intensité moyenne du courant de plaque étant nulle (aucune déviation visible d'un galvanomètre sensible à 10^{-8} ampère), les oscillations sont très difficiles à déceler, surtout celles dont la longueur d'onde est comprise entre 12 cm et 20 cm , car elles n'apparaissent que pour des positions très précises du disque réflecteur placé sur la tige de grille; de plus, les courbes de résonance, relevées sur les fils de Lecher servant à mesurer la longueur d'onde, sont très étroites; cette propriété est intéressante dans les mesures de constantes diélectriques.

En résumé, les triodes à plaque de grand diamètre permettent d'obtenir des oscillations de très courte longueur d'onde dont la fréquence est variable entre certaines limites en fonction de la tension de plaque. Leur emploi paraît particulièrement indiqué dans les mesures de constantes diélectriques.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Pertes diélectriques en champ alternatif de haute fréquence et dimensions moléculaires*. Note de M. J. HENRION, présentée par M. Jean Perrin.

Au cours de recherches sur la détermination du temps de relaxation de molécules polaires en solution dans un solvant non polaire, il nous a paru

⁽¹⁾ E. PIERRET, *Bulletin Soc. fr. de Phys.*, 354, 1934, p. 78.

intéressant d'appliquer les premiers résultats à la détermination des dimensions des molécules polaires.

Déjà en 1934, P. Debye ⁽¹⁾ avait signalé que l'étude des pertes diélectriques en champ alternatif de haute fréquence pourrait donner des indications sur les dimensions des molécules polaires.

Les premières recherches faites par Martin ⁽²⁾ ont montré que l'ordre de grandeur des molécules en solution pouvait être déterminé en calculant le temps de relaxation de ces molécules à partir des pertes diélectriques haute fréquence et en appliquant la formule :

$$(1) \quad \tau = \frac{4\pi\eta a^3}{k.T},$$

dans laquelle : τ , est le temps de relaxation en seconde; k , la constante de Boltzmann; T , la température absolue; η , la viscosité du milieu; a , le rayon de la molécule supposée sphérique.

Nos mesures du temps de relaxation ont été effectuées par la méthode de J. Malsch ⁽³⁾ qui consiste en une détermination de l'absorption (perte haute fréquence) par la mesure directe de la chaleur dégagée dans la cellule de mesure. Nous avons employé une longueur d'onde de 7^m .

Nous devons signaler les deux résultats suivants :

La proportionnalité entre τ et le rapport η/τ indiquée par la formule (1) à déjà été vérifiée par P. Girard et P. Abadie ⁽⁴⁾ par une autre méthode (dispersion de ϵ) mais pour des liquides purs en faisant varier la température, dans des limites assez larges; nous l'avons confirmée par la mesure directe des pertes de haute fréquence à deux températures, pour des molécules polaires en solution très diluée dans des solvants non polaires.

Ce résultat montre que, pour des molécules relativement simples, les viscosités microscopique (c'est-à-dire celle qui intervient réellement dans le mouvement d'une molécule dans un solvant) et macroscopique varient de la même manière avec la température.

Le second résultat important à signaler est le fait que pour des molécules non sphériques, il est possible de retrouver le τ mesuré expérimentalement en remplaçant dans la formule (1) a^3 par le produit de trois rayons mesurés suivant trois axes orthogonaux entre eux, passant par le centre de gra-

(1) *Phys. Zeit.*, 35, 1934, p. 101.

(2) P. DEBYE, *Phys. Zeit.*, 35, 1934, p. 101.

(3) *Phys. Zeit.*, 33, 1932, p. 19; *Ann. d. Phys.*, 12, p. 1932, 865.

(4) *Journ. Phys. et Radium*, 6^e série, 7, 1935, p. 295.

tivité de la molécule et dont l'un est orienté dans la direction du moment électrique; ou, ce qui revient au même, la moyenne géométrique de ces trois derniers rayons fournit un rayon moyen qui concorde bien avec la valeur de a que l'on peut calculer à partir de (1).

Le tableau suivant donne quelques valeurs de ces rayons moléculaires moyens; les modèles stéréochimiques des molécules ont été réalisés en utilisant les rayons atomiques donnés par Pauling (1).

	C (aromatique).	N (de NO ²).	Cl.	O (de NO ²).	H.
Angstroms.....	0,7	0,6	1,0	0,55	0,3
				a exp.	a moyen calc.
Orthodichlorbenzène.....				1,99	1,93
Monochlorbenzène.....				1,86	1,63
Nitrobenzène.....				1,55	1,66
Métadichlorbenzène.....				1,93	1,89
Orthochlornitrobenzène.....				1,88	2,02
Chloropicrine.....				1,71	1,77

Dans le cas du nitrobenzène, le groupe NO² est supposé dans le plan du noyau benzène; le résultat obtenu est en excellent accord avec celui de Szymanowsky (2) qui donne a égal à 1,53 Å par une méthode de conductivité en haute fréquence.

Dans le cas de l'orthochlornitrobenzène, il paraît plus plausible, à cause de la répulsion mutuelle des O et du Cl, de supposer le groupe NO² placé perpendiculairement au plan de la molécule.

En présence de ces résultats, on peut prévoir de nombreuses applications de cette méthode, au point de vue de la détermination des dimensions moléculaires moyennes.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur un procédé électrochimique nouveau de préparation des protéines à l'état isoélectrique.* Note de M. J. SWINGEDAUF, présentée par M. Jean Perrin.

Nous avons montré (3) que, dans l'électrolyse d'un gel de gélatine entre électrodes de platine, la dépression anodique (zone de dégonflement qui se

(1) L. PAULING et M. HUGGINS, *Physic. Rev.*, 28, 1926, p. 1986; *Proc. Nat. Acad.*, 18, 1932, p. 293.

(2) *Journ. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 809.

(3) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2078; 199, 1934, p. 193; 201, 1935, p. 821.

développe au voisinage de l'anode) possède un pH d'environ 4,7, qui représente justement la valeur du point isoélectrique de la gélatine. L'introduction au cours de l'électrolyse d'un colorant convenable (bromocrésol vert) met en évidence que le pH de la dépression anodique garde rigoureusement cette même valeur de 4,7 *dans toute son étendue*, aussi bien immédiatement au delà du bourrelet acide (dont le pH est compris entre 1 et 2) qu'au voisinage de la ligne de propagation qui la sépare du reste du gel primitif (dont le pH présente la valeur initiale comprise entre 5 et 10).

Lorsqu'on électrolyse un gel de pH plus acide que le point isoélectrique, la dépression se forme à partir de la cathode et ici encore la coloration au bromocrésol vert montre que son pH est absolument uniforme dans toute son étendue, et que sa valeur est identiquement la même que dans le premier cas, soit 4,7, valeur du point isoélectrique.

La méthode se prête au traitement de grandes quantités de gélatine qu'il suffit d'électrolyser entre deux fils de platine parallèles sous une épaisseur de gel de 2 à 3^{cm}. Suivant la tension d'électrolyse, suivant le pH initial et l'état de pureté de la gélatine, la zone isoélectrique se développe plus ou moins rapidement et finit par occuper la presque totalité du gel, à l'exclusion naturellement, de la zone immédiatement voisine des électrodes, dont le pH est très acide au voisinage de l'anode et très alcalin au voisinage de la cathode. En raison de la très haute résistivité de la zone isoélectrique, on est amené à réduire le courant à une valeur qui n'excède guère 1 milli-ampère par centimètre carré; pour des courants plus élevés, la chaleur dégagée ferait fondre la préparation.

Ce mode d'obtention de la gélatine à l'état isoélectrique a pu être étendu à d'autres protéines qui ne forment pas de gel, dans les conditions ordinaires, mais dont on fait une pâte très épaisse par pulvérisation au mortier et incorporation d'une petite quantité d'eau distillée.

L'électrolyse détermine ordinairement, soit au voisinage de l'anode, soit au voisinage de la cathode, la formation d'une zone dont le pH est celui du point isoélectrique. Or cette zone possède une résistivité très élevée et, même en atmosphère saturée d'humidité, elle se dessèche rapidement en partie, à cause de l'élévation de sa température (par effet joule); ainsi, le courant se trouve pratiquement interrompu et l'opération ne progresse plus.

Nous avons obtenu un rendement satisfaisant en produit isoélectrique, en opérant de la manière suivante :

La pâte est disposée de façon que le courant la traverse sous très forte section sur une longueur de 1^{cm} à 2^{cm} au maximum.

On interpose entre les électrodes de platine et la pâte un intermédiaire de gélatine destiné à absorber tous les produits d'électrolyse.

Enfin le tout est recouvert d'huile de paraffine qui empêche toute évaporation. L'élimination de l'huile s'effectue sans difficulté après l'opération.

Pratiquement, l'électrolyse se fait dans une cuve rectangulaire où l'on coule de la gélatine très concentrée sur 1 à 2^{cm} d'épaisseur. On creuse deux rigoles étroites le long de deux côtés opposés du rectangle; on y introduit de l'eau distillée et on y dispose les fils de platines qui constituent les électrodes. On extrait la gélatine au milieu de la cuve suivant une rigole de 1 à 2^{cm} de largeur, disposée parallèlement aux deux premières et dans laquelle on coule la pâte de matière protéique à électrolyser; on noie le tout sous l'huile de paraffine. Le courant est appliqué à la préparation sous une intensité de 1 ou 2 milliampères par centimètre carré au début, puis de 0,5 à 0,8 dans la suite, lorsque la zone isoélectrique a commencé à se former dans la gélatine.

Au bout de plusieurs jours d'électrolyse, la pâte a pris une résistivité extrêmement élevée (souvent 4 à 500 fois celle qu'elle possédait initialement).

Des mesures de pH ont été effectuées soit directement sur la pâte par la méthode colorimétrique, soit sur des solutions aqueuses concentrées de produits électrolysés au moyen de l'électrode à hydrogène.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour l'ovalbumine qui se prête particulièrement bien à l'expérimentation, et pour la caséine :

	Avant l'électrolyse.		Après l'électrolyse.	
	pH.	Résistivité.	pH.	Résistivité.
Ovalbumine.				
1 ^o Préparée à l'eau distillée. . . .	5,5	8,9.10 ²	4,77	4,07.10 ⁵
2 ^o Avec une solution de HCl. . .	3,5	3,1.10 ²	4,78	2,05.10 ⁵
3 ^o Avec une solution de NaOH. .	8,2	2,3.10 ²	4,77	2,1.10 ⁵

	Avant l'électrolyse.	Après l'électrolyse.	
	pH.	pH.	Résistivité.
Caséine préparée.			
1 ^o Avec solution de HCl.	3,8	4,77	3.10 ⁵
2 ^o Avec solution de NaOH.	7,5	4,79	3,2.10 ⁵

Un essai pratiqué sur la sérumalbumine totale a donné la valeur 4,7 dans la zone de haute résistivité (mesure colorimétrique).

Les essais tentés jusqu'à présent avec l'hémoglobine ont été vains. Il se

forme une zone de haute résistivité, mais son pH, à peu près uniforme, est d'environ 3,40, alors que le point isoélectrique est voisin de 6,8.

Hormis cette exception, dont nous nous proposons d'élucider le mécanisme, la méthode semble assez générale; elle nous paraît présenter des avantages importants sur celles qu'on emploie ordinairement, pour rendre isoélectrique une matière protéique; ces préparations supposent en effet :

1° une détermination préalable, souvent imparfaite, du point isoélectrique;

2° le pH isoélectrique étant supposé connu, on amène la protéine à cette valeur par addition soit d'acide, soit de base.

Au contraire, le procédé électrochimique que nous proposons aboutit simplement, et de façon *quasiautomatique*, à la protéine isoélectrique, et ceci par *soustraction* d'ions au milieu primitif comme dans l'électrodialyse; le produit après traitement présente une résistivité toujours supérieure à $2 \cdot 10^5$, 100 ou 500 fois plus grande que celle du produit initial.

IONISATION DES GAZ. — *Sur les périodes propres des vibrations des gaz ionisés dans le champ magnétique.* Note (1) de M. THÉODORE V. IONESCU, présentée par M. A. Cotton.

H. Gutton (1), puis L. Tonks et I. Langmuir (2) ont démontré expérimentalement que les gaz ionisés ont une période propre de vibration, que J. J. Thomson (3) et Tonks et Langmuir ont calculée.

Nous nous proposons de chercher les périodes propres des gaz ionisés placés dans un champ magnétique. Nous considérerons deux cas :

a. *La densité des ions N_p est égale à celle des électrons N_e .* — Ce cas est réalisé souvent, par exemple dans l'excitation à haute fréquence avec des électrodes extérieures, dans l'ionosphère, etc.

Un tube à gaz ionisé se trouve dans un champ magnétique parallèle à l'axe du tube. Nous supposerons solidifié le cylindre formé par les ions positifs (cylindre positif) aussi bien que celui formé par les électrons (cylindre négatif).

(1) Séance du 29 juin 1936.

(2) *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 676, et 184, 1929, p. 156 et 385.

(3) *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 195.

(3) J. J. THOMSON, *Phil. Mag.*, 6, 1928, p. 1254.

Si nous déplaçons le cylindre négatif de sa position d'équilibre il y reviendra en effectuant des oscillations. En effet un champ électrique $h = -2\pi Ne x$, proportionnel et parallèle au déplacement x , prend naissance à l'intérieur du gaz ionisé. La période propre du gaz est donnée par

$$(1) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + 2\pi Ne^2 x = 0,$$

d'où l'on tire

$$h = -2\pi Ne^2 x_0 \sin \omega_0 t \quad \text{et} \quad \omega_0^2 = \frac{2\pi Ne^2}{m}.$$

On peut décomposer le champ h en deux champs égaux $h/2$ qui tournent en sens contraire avec la fréquence $\omega_0/2\pi = \nu_0$.

Ces deux champs peuvent être obtenus en faisant tourner deux cylindres négatifs, contenant $N/2$ électrons, en sens contraire, avec la même fréquence ν_0 et avec le rayon de giration $x_0 = r_0$.

Quelques considérations concernant la rotation des cylindres sont maintenant nécessaires. On peut supposer que les cylindres négatifs tournent à la façon d'un corps solide. Le mouvement de rotation sera décomposé en deux mouvements : une rotation de l'axe du cylindre négatif autour de l'axe du cylindre positif avec une fréquence ν_0 et une rotation du cylindre négatif autour de son propre axe avec la même fréquence ν_0 .

Dans la première rotation considérée, chaque électron tourne autour de sa position d'équilibre avec la fréquence ν_0 et le rayon de giration r_0 . Tout se passe comme si, pendant la rotation, des axes de coordonnées liés aux cylindres négatifs restaient parallèles aux axes liés au cylindre positif.

L'équation des forces sera écrite pour chaque électron séparément et on aura $2\pi Ne^2 r_0 - m \omega_0^2 r_0 = 0$ qui donne pour ω_0 la même valeur.

Le calcul montre que la force centrifuge provenant de la rotation du cylindre autour de son propre axe pousse les électrons à la surface du cylindre. La force centrifuge est par suite équilibrée par la force électrique engendrée par les ions positifs qui remplissent le cylindre.

On pourra écrire l'équation des forces en supposant que tous les électrons sont concentrés sur les axes des cylindres négatifs, et le résultat sera le même que pour la première rotation.

En l'absence du champ magnétique ces considérations représentent plutôt une complication, mais si l'on introduit le champ magnétique H on peut écrire l'équation des forces en considérant seulement la première rota-

tion, ou les deux rotations à la fois. On obtient toujours les mêmes fréquences propres $\omega_1/2\pi$ et $\omega_2/2\pi$.

Les deux cas peuvent se présenter réellement dans la nature.

Dans la suite nous considérerons le premier cas.

L'équation des forces sera

$$(2) \quad m\omega^2 r_0 - 2\pi Ne^2 r_0 \pm N\omega He\tilde{r}_0 = 0,$$

d'où l'on tire, si l'on pose $\omega_H = He/m$, les deux fréquences positives

$$(3) \quad \omega_1, \omega_2 = \frac{\pm \omega_H + \sqrt{\omega_H^2 + 4\omega_0^2}}{2}.$$

Les cylindres négatifs qui tournent avec ces deux fréquences transportent avec eux un champ électrique.

Le gaz ionisé, pour de grandes valeurs du champ magnétique, est le siège de champs à haute fréquence qui correspondent à des ondes électriques comprises entre 0,2 et 2 mètres si H varie entre 50 et 500 gauss.

L'expérience montre que, dans ce domaine, les gaz peuvent être facilement ionisés. Si $\omega_H/2\pi$ se rapproche de la fréquence qui donne le maximum d'ionisation, cette ionisation augmente davantage; en même temps $\omega_2(3)$ croît et tend de plus en plus vers les grandes fréquences. C'est pour cela que le gaz passe d'une façon discontinue dans l'état de grand éclat ⁽¹⁾.

b. Dans le gaz ionisé $Np > Ne$. — Nous poserons $Np - Ne = n$.

C'est le cas de la colonne positive de la décharge dans un tube de Geissler. Les électrons sont soumis à un champ égal à $-2\pi ne^2 r$ où r est la distance de l'axe à l'électron considéré.

La force qui agit sur un électron étant proportionnelle à la distance, on aura pour cet électron un mouvement de la forme

$$r = r_0 \sin \omega'_0 t, \quad \text{où} \quad \omega'_0 = \frac{2\pi ne^2}{m}.$$

S'il existe un champ magnétique, l'équation des forces sera analogue à (2) et par conséquent elle donnera deux périodes; les deux valeurs ω'_1 et ω'_2 se calculent de la même manière.

Il existe pourtant une différence par rapport au cas précédent, en dehors du fait que $\omega'_0 \neq \omega_0$: ces vibrations existent même s'il n'y a pas de déplacement d'ensemble des électrons.

⁽¹⁾ THÉODORE V. IONESCU, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1842.

ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE. — *Montage à circuit de self-induction pour la détermination de la dérivée par rapport au temps d'une fonction représentée par un courant électrique.* Note ⁽¹⁾ de M. JACQUES STOHR, présentée par M. Charles Fabry.

Si l'on considère une lampe à trois électrodes comportant une self et une résistance dans le circuit plaque, l'équation du système électrique pour la région de la caractéristique assimilable à une droite peu s'écrire :

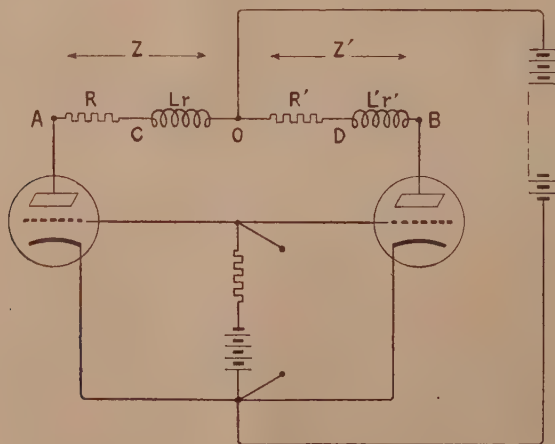
$$(1) \quad \rho i = V_0 + K u - p;$$

ρ résistance interne de la lampe; i courant plaque; V_0 tension d'alimentation; K et p constantes; u tension appliquée à la grille de la lampe.

Si l'on ajoute une self sans résistance au circuit précédent, l'équation complétée, après élimination des constantes, prend la forme

$$(2) \quad 0 = V - Ri - L \frac{di}{dt},$$

L self-induction du circuit; V tension au bord de la plaque de la lampe; R résistance externe du circuit.



En se reportant à la figure, qui représente le montage de deux lampes identiques mises en opposition, on voit que les équations correspondantes

⁽¹⁾ Séance du 29 juin 1936.

sont, pour chacune des lampes, pour le circuit Z

$$(3) \quad O - V = (r + R)i + L \frac{di}{dt} - V_0,$$

pour le circuit Z'

$$(3') \quad O - V' = (r' + R')i' + L' \frac{di'}{dt} - V_0.$$

La chute de tension entre le point A et le point O a pour valeur

$$(4) \quad (R + r)i + L \frac{di}{dt},$$

r et r' étant les résistances respectives des selfs L , L' .

De même la chute de tension entre les points B et O a pour valeur

$$(4') \quad (R' + r')i' + L' \frac{di'}{dt},$$

Si $R = R'$, $L = L'$, $K = K'$, ou, d'une manière plus générale, lorsque les impédances de ces deux circuits, Z et Z', sont égales, la différence de potentiel entre les points C et B est représentée par l'expression

$$(5) \quad L \frac{di}{dt} + ri - R'i'.$$

Or la symétrie du montage entraîne l'égalité des intensités i et i' . Si donc R' et r sont égaux, cette différence de potentiel est proportionnelle à la dérivée de l'intensité i .

Ce résultat a été vérifié au moyen de courants représentant différentes fonctions du temps et en particulier sur un dispositif donnant périodiquement une fonction parabolique du temps. La dérivée du courant était ainsi, durant chaque période, une fonction linéaire du temps. L'expérimentation a été effectuée à différentes fréquences : la représentation de la dérivée est très fidèle, si l'on se tient nettement au-dessous de la résonance, ce qui conduit à choisir des valeurs de R et de L telles que la courbe de réponse du système soit aussi aplatie que possible.

Un des avantages de ce dispositif consiste à avoir des coefficients variables dans l'expression (5), ce qui permet son application aux différents systèmes d'asservissement par courants électriques, et, en particulier, aux dispositifs utilisant comme organe détecteur des cellules photoélectriques. Dans les systèmes de dérivation utilisant un transformateur, le

coefficient de la dérivée reste constant, ce qui limite considérablement leur application.

Le système proposé dans cette Note a été appliqué à l'étude des diagrammes de moteurs thermiques par l'intermédiaire de la méthode photocathodique.

PHOTOMÉTRIE. — *Photométrie physique des tubes à gaz luminescents.*

Note de MM. MARCEL LAPORTE et FRANÇOIS GANS, présentée par M. Charles Fabry.

L'un de nous (1) a montré que les mesures photométriques des tubes à gaz peuvent sous certaines conditions se ramener à celle de l'intensité émise par un segment de tube. Nous avons réalisé la mesure physique d'une telle intensité à l'aide du dispositif suivant qui utilise une méthode dont le principe, indiqué par Ch. Féry (2) en 1908, a donné lieu à quelques essais de Ives (3) en 1915.

Le tube à étudier est disposé verticalement de façon que son axe passe par le foyer d'une lentille L_1 , convergente, dont l'axe optique est disposé horizontalement. Les rayons parallèles traversent successivement deux prismes, identiques, d'arêtes verticales, sous l'incidence moyenne du minimum de déviation; une lentille L_2 reprend les rayons et donne un spectre S. Dans le plan de ce spectre est disposé un écran opaque, percé d'une fenêtre transparente; cette fenêtre est limitée par une courbe; l'ordonnée de chaque point de la courbe est proportionnelle au coefficient de visibilité de l'œil et inversement proportionnelle au coefficient de transmission des prismes pour la radiation correspondante. Les rayons sont ensuite repris par un système fortement convergent; une pile thermoélectrique est disposée dans le plan de l'image de la face d'entrée du prisme, où les rayons qui ont traversé la fenêtre du diaphragme sont rassemblés; la pile est reliée à un galvanomètre.

Ce dispositif est caractérisé par l'absence de fente : le tube fonctionne comme une source linéaire, dans les conditions de l'expérience. Sans qu'il soit besoin d'un écran, la longueur utile ($4^{\text{cm}},7$) du segment de tube est

(1) MARCEL LAPORTE, *Revue d'Optique*, 12, 1933, p. 21.

(2) *Journal de Physique*, 7, 1908, p. 632.

(3) IVES et KINGSBURY, *Phys. Rev.*, 6, 1915, p. 319 et 334.

définie par l'ordonnée maxima de la fenêtre (2^{cm}); un dispositif de diaphragme à iris assure le centrage de tubes de diamètres quelconques.

Pour construire la courbe limitant la fenêtre du diaphragme, on a utilisé la courbe de visibilité et le spectrogramme, obtenu à l'aide de l'appareil d'un tube à hélium de faible diamètre. Le récepteur est une pile thermoélectrique de Moll de grande surface, reliée à un galvanomètre Zernicke (type Z_c); dans ces conditions d'observation, une différence de température de 10^{-5} degré entre les soudures suffit à donner une déviation du spot de 1^{mm} . Cette sensibilité exige une très bonne protection thermique qui a été assurée en enfermant tout l'appareillage dans une boîte hermétiquement close, dont toutes les parois ont été doublées de plaques de liège tendues de drap noir; la lentille d'entrée est enchâssée comme un hublot sur la paroi antérieure de la boîte.

Une lampe à incandescence, tubulaire, opale, d'une intensité de 1,12 bougie, provoque une déviation de 18^{mm} : l'appareil permet d'évaluer facilement le $1/20$ de bougie. De nombreuses expériences de vérifications ont été faites, qui ont montré: 1° la concordance des mesures, faites par photométrie visuelle ou par photométrie physique, entre des sources de composition spectrales voisines (lampes à incandescence ou tubes à néon); 2° la concordance des mesures faites par photométrie visuelle et par photométrie physique de sources de couleurs voisines mais de compositions spectrales très différentes (lampes à incandescence comparées à un tube à hélium ou avec une source jumelée, néon-mercure); 3° la concordance des mesures absolues faites (pour un tube à néon) avec la méthode des filtres et avec le photomètre physique.

Comme premières applications de l'appareil, nous avons déterminé les variations de l'intensité lumineuse d'une lampe à incandescence en fonction de la tension d'alimentation, ainsi que les intensités de tubes au néon et de tubes argon-mercure sous différents régimes d'alimentation.

SPECTROSCOPIE. — *Recherche des métaux alcalins dans les eaux naturelles.*
Note de M. **ROBERT BOSSUET**.

J'ai continué la recherche des métaux alcalins ⁽¹⁾ dans une série d'eaux minérales de Corse, d'Algérie, de Tunisie et de Madagascar. Les résultats

(¹) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 131, et 202, 1936, p. 1162.

obtenus sur des prises maxima de 1000^{cm³} sont consignés dans les Tableaux suivants.

I. — SOURCES DANS LESQUELLES ONT ÉTÉ DÉCELÉS LES CINQ MÉTAUX ALCALINS.

CORSE : *Eaux sulfurées sodiques*. — Caldaniccia, Source Thermale (34°); Guitera, Source Thermale (45°); Guagno, Grande Source (49°); Piétrapola, Source Thermale (55°); Zigliara, Source Thermale.

Eau non classée : Source d'Aquagitos, Commune de Serra-di-Fiumorbo, près de Migliacciario.

ALGÉRIE : *Eaux chlorurées sodiques, chlorosulfurées*. — Hammam-Mélouane (Alger), Source Aïn-el-Aroussa, Source du Marabout Sidi Sliman (44°); Bains de la Reine (Oran), Source Thermale (55°); Aïn-el-Ouarka (Oran), Source Thermale (45°); Hammam-Bou-Akkaz (Constantine), Source Thermale (39°); Hammam des Beni Guechat (Constantine), Source Thermale (41°); Source Minérale de l'Aïn-Gâa-el-Kef (15°), Douar Tassala (Constantine); Hammam-Bou-Taleb (Alger), Source Thermale (49°); Hammam N'Bails Nador (Constantine), Source Thermale (42°); Hammam-Selama (Oran), Source artésienne Puits E (37°); Hamman des Amamrhas ou Fontaine chaude de Kenchela (61°) (Constantine); Hammam des Ouled Ghalia (Alger), Source de Sidi Seliman (40°); Hammam-Salahin (Constantine), Fontaine des Saints (45°); Hammam-el-Biban (Constantine), Source Thermale (90°); Source minérale d'Aïn-Mentila (Oran); Aïn-el-Hammam-Sidi Mohamed (Oran), Source Thermale; Hammam-Ksennah (Alger), Source Aïn-el-Halfa (70°), Source H. Mzara (55°); Hammam Sidi Bou Abdallah (Oran), Source Thermale (50°); Hammam-Berrouaghia (Alger), Vieux Bain (44°); Hammam-Gosbat (Constantine), Source Thermale (41°); Hammam-Sidi Yahia (Constantine), Source Thermale.

Eaux bicarbonatées, chlorobicarbonatées. — Takitount (Constantine), Source minérale (18°); Ben Haroun (Alger), Source A (16°); Hammam-Bou-Hanifia (Oran), Source Thermale (66°), Source Salée; Hammam-Bou-Hadjar (Oran), Source du Palmier (75°), Source Mesquine (70°); Hammam-Meskoutine (Constantine). *Aquæ Tibilitanæ* des Romains. Sources de la Grande Cascade (96°) minéralisation 1^{re}, 5 environ, Source du Cône (90°), Cascade jaillissante sulfureuse (85°), Source du Chemin de fer (85°), Source ferrugineuse (82°), Source du Pont (75°), Source du Palmier et de l'Olivier (60°).

Eaux sulfatées, chlorosulfatées. — Hammam-Righa (Alger). *Aquæ*

Calidæ. Source Romaine n° 2 (68°); Hammam-Ould-Khaled ou Grandes eaux chaudes de Saïda (45°) (Oran); Hammam-Bou-Sellane (Constantine), Source Thermale; Hammam-Zerghin, Commune de Chellala (Alger), Source Thermale.

TUNISIE : *Eaux chlorurées sodiques*. — Hammam-Lif, Source Aïn-el-Bey (47°), Source Aïn-el-Ariane (51°); Korbous. *Aque Calidæ* des Romains. Source Aïn-Kebira, Source Aïn-Atrous; Hammam-Saya la (Commune de Béja) Source Minérale; El Hamma, Source Aïn-el-Bordj (47°).

Eau bicarbonatée. — Source d'Aïn Garcy (Enfidaville).

MADAGASCAR : *Eaux bicarbonatées*. — Sources de la Station Thermale d'Antsirabe, Source Perrier de la Bathie (51°), Source Ranovisy (42°).

Sources diverses : Fiakarandava (près de la Voirie); Masondrary.

II. — SOURCES DANS LESQUELLES ONT ÉTÉ DÉCELÉS LES MÉTAUX ALCALINS A L'EXCLUSION DU CÆSIUM ($Cs < 10^{-3}$ mg par litre).

Source des Eaux potables de Biskra (Constantine) ou Source du Marabout (15°); Source de l'Aïn Rendjia (10°) Territoire de Lucet, Commune mixte de Fedj-M'zala (arrondissement de Constantine); Hammam-Bou-Ghrara (Oran) Source de la piscine (44°); Sources du rocher de Constantine (Ravin du Rummel): Sidi M'Cid, César et Cirta (30°); Chott el Djerid (Tunisie).

Les eaux bicarbonatées sodiques d'Antsirabe (Madagascar) appartiennent au massif volcanique de l'Ankaratra et se rapprochent de celles de Vichy (Rano Visy) par leur composition.

Les eaux sulfurées sodiques de la Corse émergent du granite et sont assimilables aux eaux sulfurées thermales des Pyrénées.

La plupart des eaux minérales d'Algérie et de Tunisie sont caractérisées par leur richesse en chlorure de sodium (¹). La présence du *cæsium* y est très fréquente.

Les sources hyperthermales d'Hammam-Meskoutine (60°-96°) sont surtout minéralisées par le chlorure de sodium et les sels de calcium. Elles contiennent des traces de *cæsium* dont la teneur est voisine de 0^{mg},03 par litre (Source de la Grande Cascade 96°).

(¹) Les gisements de gypse et de sel sont très nombreux et certaines sources ont une origine nettement triasique (H. Mélouane, etc.).

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE. — *Le tétraméthyléthylène et l'influence de la double liaison.* Note de MM. **JACQUES ERRERA**, **POL MOLLET** et de M^{lle} **MARY L. SHERRILL**, présentée par M. Jean Perrin.

Nous avons indiqué (1) les bandes d'absorption trouvées entre 2780 cm^{-1} et 7700 cm^{-1} pour les hydrocarbures liquides saturés et éthyléniques en C_4 , C_6 et C_7 . Nous avons voulu compléter ces recherches par l'étude du tétraméthyléthylène (diméthyl-2.3-butène-2), molécule ayant une très grande symétrie, puisque les deux atomes de carbone doublement liés portent chacun 2 groupes CH_3 .

Le spectre d'absorption de ce corps présente, comme il fallait s'y attendre, moins de bandes d'absorption et la comparaison avec les autres corps cités ci-dessus permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Les bandes à 3300 , 3760 et 5000 cm^{-1} , qui apparaissent dans tous les corps éthyléniques étudiés et pas pour les saturés et que nous avons attribuées à la liaison $\text{C} - \text{H}$ dans les groupes $= \text{C} - \text{H}$, n'apparaissent pas non plus dans le tétraméthyléthylène, car, quoique éthylénique, il ne renferme pas de groupe $= \text{C} - \text{H}$.

2° Les bandes ou inflexions à 3190 , 3340 , 3370 , 3420 , 3530 , 4750 , 5140 cm^{-1} qui apparaissent dans les saturés et les éthyléniques peuvent être dues à des vibrations $\text{C} - \text{H}$ dans des groupes $-\text{CH}_2-$, puisqu'elles n'apparaissent pas dans le tétraméthyléthylène qui ne renferme pas ce groupement.

3° Nous avons remarqué que la bande à 2930 cm^{-1} se dédoublait lorsque deux radicaux sont attachés à un des carbones de la double liaison. Pour la nouvelle molécule étudiée, ce dédoublement se produit aussi : il y a, en effet, deux radicaux attachés à chacun des deux carbones de la double liaison.

4° La bande à 3090 cm^{-1} , attribuée précédemment aux vibrations $\text{C} - \text{H}$ dans le groupement $= \text{CH}_2$, n'apparaît pas non plus, comme il fallait s'y attendre, dans ce dernier spectre.

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2141.

RADIOCHIMIE. — *État électronique des radicaux dans les molécules polyatomiques.* Note de M. VICTOR HENRI, présentée par M. Jean Perrin.

Les molécules biatomiques normales AB donnent par dissociation adiabatique, soit deux atomes normaux A et B, soit un atome activé A^* et un atome normal B, soit enfin deux ions A_+ et B_- . Dans le cas de molécules polyatomiques, on doit examiner si, par la séparation de certains atomes ou radicaux, les produits de la dissociation adiabatique se trouvent à l'état normal ou s'ils sont activés électroniquement.

J'ai montré ⁽¹⁾ que le groupe carbonyle CO des aldéhydes, des cétones, ainsi que des composés halogénés, se trouve dans ces molécules à l'état activé correspondant à l'état $a(^3\Pi)$ de la molécule CO, cet état se trouvant à 48438 cm^{-1} (6,0 v. e. ou 138 Kcal.) au-dessus de l'état normal $X(^1\Sigma)$. Il en résulte que dans la réaction de décomposition d'une molécule contenant un carbonyle, lorsque le premier acte élémentaire sépare le carbonyle de la molécule, le groupe CO apparaît dans un état activé et en retombant au niveau normal, l'énergie d'activation peut, soit produire de nouvelles réactions, soit apparaître sous forme de photons. C'est là l'explication des observations faites par M. Audubert d'émission de photons qui accompagnent un grand nombre de réactions chimiques.

Les critères qui servent à déterminer dans quel état électronique se trouvent les différents radicaux dans les molécules sont :

1° l'étude de la fréquence de vibration caractéristique de ces radicaux faite par les spectres Raman et infrarouges;

2° la détermination de la distance entre les atomes des radicaux mesurée par la diffraction des rayons X et des rayons électroniques.

Plusieurs radicaux peuvent être ainsi étudiés.

1° *Radical SO.* — A l'état libre, la molécule SO normale est caractérisée par la fréquence de vibration $\omega = 1124\text{ cm}^{-1}$ et la distance $r = 1,49\text{ \AA}$, c'est l'état $X(^3\Sigma)$; pour la molécule activée $B(^3\Sigma)$ on a $\omega = 629$ et $r = 1,77\text{ \AA}$ ⁽²⁾.

Dans les molécules contenant le groupe SO, telles que le chlorure et le bromure de thionyle, ainsi que les dérivés éthyliques et méthyliques, la fréquence de vibration est égale en moyenne à 1220 et la distance S — O

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 849.

⁽²⁾ V. HENRI et F. WOLFF, *J. Phys. et Radium*, 10, 1929, p. 81.

est égale à $1,5 \text{ \AA}$. Le radical SO se trouve donc à l'état normal non activé.

2° *Radical CN.* — On connaît trois états électroniques de la molécule CN :

état normal $X(^3\Sigma)$, $\omega = 2069$, $r = 1,17$;

état A ($^2\Pi$), $\omega = 1789$, $r = 1,24$, niveau 10929 cm^{-1} ;

état B ($^2\Sigma$), $\omega = 2164$, $r = 1,148$, niveau 25798 .

On trouve pour les cyanures HCN : $\omega = 2089$; KCN, 2080; NaCN, 2085; pour les sulfocyanures NaSCN : $\omega = 2076$; NH₄SCN, 2067; dans ces composés le radical CN se trouve donc à l'état normal $X(^2\Sigma)$.

Pour les dérivés halogénés, on a pour ClCN : $\omega = 2201$; BrCN, 2187; ICN, 2158; pour les isonitriles H³CNC : $\omega = 2161$, etc.; par conséquent dans des molécules, le groupe CN se trouve à l'état activé B ($^2\Sigma$) pour lequel $\omega = 2164$.

Enfin dans les nitriles, la fréquence caractéristique du radical CN est égale en moyenne à 2250, elle est supérieure à celle des trois états connus du cyanogène; il est probable qu'il existe un état électronique de CN supérieur pour lequel la fréquence doit être voisine de 2250.

3° *Radical C=C.* — Pour le dicarbone, le niveau inférieur A ($^3\Pi$) est caractérisé par $\omega = 1641$, $r = 1,31$; les niveaux activés sont : b ($^1\Pi$), $\omega = 1608$; B ($^3\Pi$), $\omega = 1792$; d ($^1\Pi$), $\omega = 1832$.

Dans tous les dérivés contenant une liaison éthylnique, on observe une fréquence Raman caractéristique comprise entre 1623 et 1667; de plus, par la diffraction des rayons X, on trouve $r = 1,31$; par conséquent, le groupe C=C des composés non saturés correspond à la molécule du dicarbone dans son état inférieur A ($^3\Pi$).

4° *Radical NN.* — La molécule d'azote normale se trouve à l'état :

$$X(^1\Sigma) \omega = 2359,6, \quad r = 1,09;$$

les états activés sont :

$$\begin{array}{llll} A(^3\Sigma) \omega = 1460, & r = 1,29; & B(^3\Pi) \omega = 1733, & r = 1,21; \\ a(^1\Pi) \omega = 1692, & r = 1,21; & C(^3\Pi) \omega = 2046, & r = 1,144. \end{array}$$

Dans les azides tels que NaN₃, la fréquence caractéristique des deux azotes terminaux est égale à 2060, et la distance N \equiv N égale à $1,13 \text{ \AA}$, le groupe NN est donc dans ces composés dans un état électronique comparable à l'état C ($^3\Pi$) dont l'énergie d'activation est 89000 cm^{-1} (11 e. v.), cette grande énergie explique l'instabilité de ces composés qui explosent facilement.

Dans l'azométhane $\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$ la distance entre les deux azotes est égale à $1,24 \pm 0,05 \text{ \AA}$, le groupe NN correspondrait donc à l'état A ou B de la molécule d'azote. Le niveau A correspond à une énergie d'activation de 49765 cm^{-1} (140 Kcal.) et le niveau B à 59285 cm^{-1} (168 Kcal.).

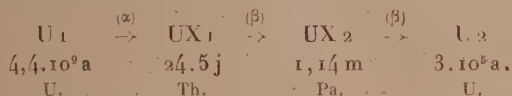
5° *Radical NO*. — La molécule NO est caractérisée par les fréquences suivantes : état normal $\text{X}(^2\Pi)1906$; états activés $\text{A}(^2\Sigma)2374$; $\text{B}(^2\Pi)1038$; $\text{C}(^2\Sigma)2347$.

Dans les molécules contenant le radical NO, la fréquence caractéristique de ce radical est $\omega = 1832(\text{ClNO})$, donc le groupe NO se trouve à l'état normal non activé.

Ces différents résultats relatifs à l'état électronique des radicaux dans les molécules polyatomiques servent de base pour l'analyse du mécanisme des réactions chimiques de ces molécules. Ils conduisent à une nouvelle interprétation des lois de la cinétique chimique.

RADIOACTIVITÉ. — *Extraction d'uranium X par précipitation d'hydroxyde ferrique.* Note de M. MAURICE BACHELET, présentée par M. Georges Urbain.

L'UX ($\text{UX}_1 + \text{UX}_2$) se forme à partir de l'UX suivant la filiation



Un des composés d'urane le plus usuel est le nitrate qui par sa grande solubilité se prête bien à des traitements chimiques. Les procédés connus : cristallisation fractionnée du nitrate d'U, traitement aux carbonates alcalins en excès, extraction à l'éther, présentent à titres divers les inconvénients pour le traitement de grandes quantités de nitrate d'U. Il était donc intéressant de chercher une méthode plus pratique.

M. Debiegne nous a conseillé d'étudier l'entraînement de l'UX dans du nitrate d'U par un précipité d'hydroxyde de fer provoqué par l'addition ménagée d'ammoniaque. L'UX est un isotope du Th, or les sels de Th précipitent par l'ammoniaque au pH 3,5 et les sels d'U au pH 4,2. Une séparation U, UX est donc possible mais il est indispensable d'ajouter un entraîneur. En effet, en l'absence de sel ferrique, le rendement est négligeable.

Si on laisse la précipitation s'effectuer à froid, le rendement est de 70 pour 100, en chauffant à l'ébullition, on obtient 90 pour 100. Nous avons choisi la concentration de 200^g au litre de nitrate d'U, car pour des concentrations supérieures, le rendement est moins bon; pour des concentrations inférieures, le volume des solutions augmente sans présenter d'avantages appréciables. La quantité d'ammoniaque a été choisie après une série d'essais pour éviter une précipitation trop importante d'U, tout en effectuant une bonne extraction de l'UX. On fait tomber goutte à goutte l'ammoniaque dans la solution de nitrate d'U, il se forme un précipité qui, pour des solutions diluées se redissout par agitation quand la quantité d'ammoniaque ajoutée ne dépasse pas la quantité équimoléculaire de nitrate d'U. Pour des solutions concentrées, la quantité maximum d'ammoniaque pouvant être ajoutée, sans précipité permanent, est légèrement inférieure à la quantité équimoléculaire. Pour l'extraction de l'UX, il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'ammoniaque jusqu'au début de précipitation à froid. Pour 1 litre de solution à 200^g de nitrate d'U, soit 0^{mol},1398 de nitrate d'U, le début de précipitation à froid se produit avec 0^{mol},138 d'ammoniaque, mais pour l'extraction de l'UX₁, nous n'ajoutons que 0^{mol},1304 d'ammoniaque; le pH de la solution est alors de 3,55. On chauffe à l'ébullition jusqu'à précipitation totale de l'hydroxyde ferrique, filtré, lavé jusqu'à dissolution complète du nitrate d'U entraîné par le précipité. La solution mère est acidifiée au pH 2 et on la conserve pour d'autres extractions.

Suivant le conseil de M^{me} Joliot-Curie, nous avons traité le précipité pour séparer les sels de fer en laissant ainsi seulement l'U comme *support* de l'UX. Pour cela, on dissout par HCl chaud, on concentre, on verse cette solution dans une solution contenant un grand excès de carbonate d'ammoniaque et un peu de sulfure d'ammonium. Les sels ferriques précipitent et le sulfure de fer obtenu est inactif. L'U et l'UX passent en solution sous forme de carbonates doubles; il est intéressant de noter que si l'on remplace le sulfure d'Am par de l'ammoniaque, l'UX se partage entre la solution et le précipité. On concentre la solution par ébullition; quand tout le carbonate d'Am est décomposé, on acidule par HCl, fait bouillir, filtre le précipité de soufre qui est toujours inactif. Le filtrat qui ne contient que l'U et l'UX est alors précipité par l'ammoniaque, on filtre et l'uranate d'Am entraînant l'UX est calciné en U³O⁸. La quantité d'U accompagnant ainsi l'UX peut varier de 1 à 10 pour 100 de la quantité mise en œuvre suivant la durée de précipitation.

On prélève 2^g que l'on dispose sur un disque de 2^{cm} de diamètre. La teneur en UX de ces 2^g est mesurée par l'ionisation produite dans une chambre de modèle P ⁽¹⁾ qui, mise sous tension, débite alors un courant que l'on compense par le courant d'un quartz piézoélectrique associé à un électromètre à quadrants suivant le montage classique de l'Institut du Radium. D'autre part, on mesure un disque étalon de 2^g d'U³O⁸ dans des conditions expérimentales identiques ⁽²⁾. Or, l'UX pour ce disque étalon se trouve depuis longtemps en équilibre avec l'U des 2^g d'U³O⁸. L'activité de ce disque étalon est donc l'activité maximum pour les conditions de mesure choisies de l'UX correspondant à 2^g d'U³O⁸, soit 3^g,56 de nitrate d'U. On peut donc en déduire l'activité maximum d'une préparation qui a mis en œuvre une quantité connue de composés d'U. Les rendements que nous avons ainsi calculés variaient de 85 à 95 pour 100.

SYNTHÈSE ATOMIQUE. — *Sur quelques radioéléments artificiels.* Note de MM. MAURICE E. NAHMIA et ROBERT J. WALEN, présentée par M. Jean Perrin.

Les réactions responsables des activités observées après bombardement du fluor et du sodium par les neutrons n'étant pas bien déterminées nous en avons repris l'étude.

Le dispositif expérimental consistait en un compteur en aluminium de 0^{mm},2 de paroi actionnant un numérateur contrôlé par un oscillographe à enregistrement. Les cibles étaient cylindriques et emboîtaient alternativement la source de neutrons et le compteur. Le fluor était utilisé sous forme de FLi et le sodium en métal laminé. L'intensité de la source (Rn + Be) était initialement de 400mc. Nous avons trouvé les périodes suivantes : pour le fluor 8,4 ± 0,1 et 31 ± 1 sec.; pour le sodium 8 ± 1, et 33 ± 1 sec. Le rapport des intensités à saturation de la petite à la longue période du F est de 8 dans l'air et de 14 lors de l'irradiation dans la paraffine. Le rapport analogue dans l'air pour le Na est de 0,3. Les périodes sont déduites de la courbe

$$y = \log \left[\int_0^t 1 dt - I_0 t \right].$$

(1) La chambre d'ionisation modèle P a été décrite par M^{me} Joliot-Curie (*J. Chim. Phys.*, 22, 1925, p. 471).

(2) L'activité du disque étalon est très faible, il faut alors utiliser un électromètre Compton. M. Savel a fait les mesures des disques étalons à l'électromètre Compton.

Toutes les réactions possibles avec le fluor sont :



Les éléments radioactifs émetteurs d'électrons étant ${}^{20}\text{F}$, ${}^{18}\text{O}$ et ${}^{16}\text{N}$. Le ${}^{20}\text{F}$ étant formé également ⁽¹⁾ suivant



avec une période voisine de 12 secondes on peut admettre que la réaction (1) est responsable de la petite période. Nous avons d'ailleurs mis en évidence un effet protonique qui confirme la capture du neutron. Nous avons en outre observé que lors de l'irradiation du F dans la paraffine la période déduite était un peu plus grande ($8,9 \pm 0,1$ sec.). Ceci pourrait s'interpréter par l'existence de deux périodes très voisines, difficiles à séparer, dont l'une ne serait pas sensible à l'effet paraffine, probablement issue d'après la réaction (3). La période de 31 secondes serait alors due à la réaction (2) qui est certainement moins fréquente ⁽²⁾ que (3). Pour le Na la petite période serait due à la réaction



et celle de 33 secondes à



Périodes de l'ordre de la seconde. — Pour l'étude des périodes comprises entre 0,5 et 5 secondes nous avons employé le dispositif décrit par Frisch ⁽³⁾ et qui consiste en un bras horizontal amenant automatiquement en un tiers de seconde la cible de la source au compteur. Pour atteindre des périodes inférieures à 0,5 secondes nous avons employé le dispositif de la roue transportant la cible.

Avec la première méthode nous avons examiné les éléments suivants : *Li, C, N, O, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Yt, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Ta, W, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.* Aucun de ces éléments ne présente une activité appréciable dans le domaine des

⁽¹⁾ CRANE, DELSASSO, FOWLER et LAURITSEN, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 971 et 887.

⁽²⁾ D'après les études de désintégrations à la chambre Wilson.

⁽³⁾ *Nature*, 133, 1934, p. 721.

périodes indiqué. Ceux en *italiques* ont été aussi examinés par Bjerge ⁽¹⁾ avec un dispositif identique et avec le même résultat.

Vu l'impossibilité d'utiliser des sources très intenses de (Rn + Be) à cause du rayonnement γ , et aussi par suite de la difficulté de préparer dans la majorité des cas des cibles cylindriques, ces résultats négatifs n'ont pour cela rien de définitif.

Nous confirmons l'activité signalée par Bjerge (Crane, *loc. cit.*) pour le beryllium. En étudiant 200 décroissances à l'oscillographe nous trouvons une période de $0,7 \pm 0,1$ seconde. La réaction la plus probable est



Lors de cette étude nous avons employé une source de (RdAc + Be) préparée par M^{me} I. Joliot-Curie. Cette source d'une intensité en neutrons équivalente à 130 mc de (Rn + Be) présente un avantage considérable sur celle-ci par sa décroissance plus lente et la facilité avec laquelle on peut en absorber le rayonnement γ .

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Preuve expérimentale de la diffraction des neutrons.* Note de MM. HANS VON HALBAN jun. et PIERRE PREISWERK, présentée par M. Jean Perrin.

En considérant, d'après la théorie de Louis de Broglie, l'onde associée au corpuscule neutron, Elsasser ⁽²⁾ a suggéré qu'on pourrait obtenir un diagramme analogue à celui de Debye et Scherrer même avec des neutrons non monochromatisés :

a. La répartition des vitesses des neutrons d'une source de neutrons lents (Rn + Be entouré de paraffine) présente un maximum pour les neutrons ayant l'énergie thermique avec une distribution approximativement maxwellienne ⁽³⁾.

b. L'absorption des neutrons d'énergie thermique dans les noyaux de certains éléments indicateurs s'effectue avec une section efficace variant avec l'inverse de la vitesse des neutrons.

⁽¹⁾ *Nature*, 137, 1936, p. 864.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1029.

⁽³⁾ DUNNING, PEGRAM, FINK, MITCHELL et SEGRÉ, *Phys. Rev.*, 48, 1936, p. 704.

M. Elsasser a calculé la distribution angulaire des neutrons sortants d'une source répondant à la condition *a* et diffusés par une poudre cristalline, en admettant qu'ils sont diffractés en raison de leur caractère ondulatoire. Les calculs montrent notamment que, pour une poudre de fer, la diffusion cohérente des neutrons, observable à l'aide d'un indicateur

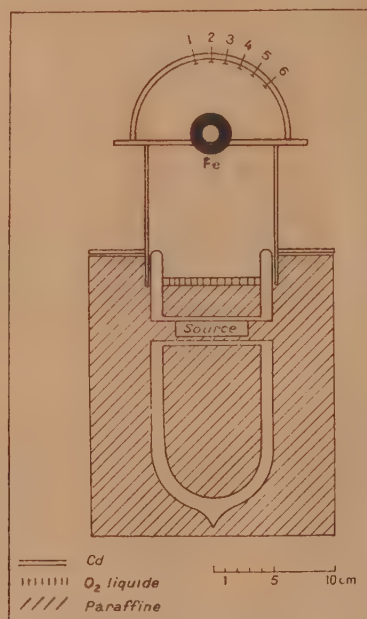


Fig. 1.

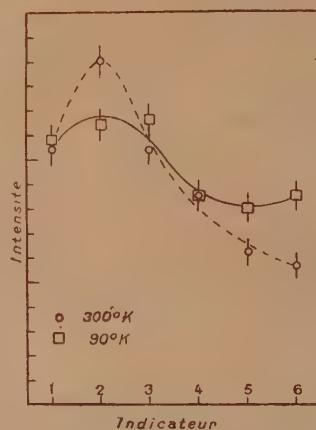


Fig. 2.

répondant à la condition *b*, est négligeable dans un cône d'ouverture de 26° autour de la direction du faisceau incident. Cet angle dépend de la vitesse moyenne des neutrons, il passe de la valeur de 18° lorsque la paraffine ralentissante est à la température de 300° absolus, à 33° pour une température de 90° absolus. L'expérience consiste à observer la distribution angulaire des neutrons pour ces deux températures.

La figure 1 montre le dispositif. Une source de neutrons (1 curie Rn + Be) est placée dans un vase de Dewar qui est rempli et entouré de paraffine. Deux diaphragmes en cadmium canalisent un faisceau de neutrons (ouverture 27°). Un diffuseur en fer (cylindre de 3 cm de hauteur) se trouve dans le deuxième diaphragme. Des indicateurs de surface $0,5 \times 2 \text{ cm}^2$ sont

rangés de 13 en 13 degrés autour du cylindre dans une chambre en cadmium. Nous avons choisi le dysprosium comme indicateur parce qu'il est très sensible aux neutrons thermiques ⁽¹⁾. D'autre part le cadmium absorbe tous les neutrons qui sont capturés par le dysprosium ⁽²⁾ on a donc un moyen commode pour protéger complètement les indicateurs. Cependant l'effet observé sera affaibli car l'effet de température ⁽³⁾ montre que la section efficace du dysprosium pour les neutrons thermiques varie moins vite que $1/v$.

Les résultats obtenus sont indiqués par deux courbes (*fig. 2*) avec les erreurs statistiques probables. La distribution sans diffuseur a été trouvée indépendante de la température de la paraffine. Les courbes montrent que la distribution angulaire avec le diffuseur dépend de la vitesse des neutrons : Pour les neutrons plus lents, l'intensité diminue pour les petites déviations et augmente pour les grandes déviations. L'effet est petit mais, hors des erreurs statistiques, il met cependant en évidence d'une façon suffisamment nette le phénomène de diffraction de l'onde associée aux neutrons. Quantitativement on ne peut pas comparer ces résultats aux calculs de Elsasser ; dans notre expérience la sensibilité des indicateurs varie moins vite que $1/v$, et le faisceau a nécessairement une grande ouverture en raison de la faible intensité des neutrons.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les constantes de dissociation de l'acide ascorbique et de son produit d'oxydation par l'iode.* Note ⁽⁴⁾ de M. **GEORGES CARPÉNI**, présentée par M. Georges Urbain.

L'acide ascorbique, identifié par Szent-Gyorgyi avec la vitamine C, a déjà été étudié du point de vue de ses constantes de dissociation, en particulier par Birch et Harris ⁽⁵⁾ et par Kumler et Daniels ⁽⁶⁾. Ces auteurs trouvent pour les premières constantes les valeurs suivantes, déterminées électro-

⁽¹⁾ VON HEVESY et LEVY, *Nature*, 136, 1935, p. 103.

⁽²⁾ PREISWERK et VON HALBAN, *Nature*, 136, 1935, p. 1027.

⁽³⁾ MOON et TILLMAN, *Proc. Roy. Soc.*, 153, 1936, p. 476.

⁽⁴⁾ Séance du 29 juin 1936.

⁽⁵⁾ *Bioch. J.*, 27, 1933, p. 595.

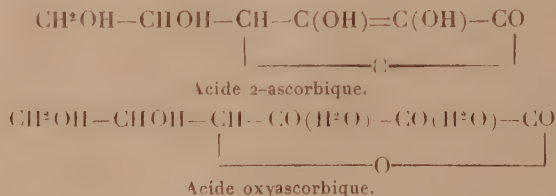
⁽⁶⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1929.

métriquement :

$$\begin{array}{ll} k_1 = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ (B. et H.)} & \text{et} \quad 7,59 \cdot 10^{-5} \text{ (K. et D.),} \\ k_2 = 2,69 \cdot 10^{-12} \text{ (B. et H.)} & \text{et} \quad 3,09 \cdot 10^{-12} \text{ (K. et D.),} \\ (k_3 < 10^{-14}?) & \text{(B. et H.).} \end{array}$$

Le produit d'oxydation par l'iode possède, d'après Borsook et Keighley (¹), une constante de dissociation, mesurée colorimétriquement, $k_0 = 10^{-9}$.

Les formules de constitution, correspondantes aux formes réduite et oxydée, qui paraissent rallier à l'heure actuelle le plus de suffrages, sont celles établies surtout par Herbert, Hirst, Percival, Reynolds et Smiths (²) :



Ces formules ont été critiquées, car elles ne semblent pas en concordance avec les valeurs trouvées pour les constantes de dissociation. Quoi qu'il en soit, on compare la première constante à celle d'un groupement carboxylique, la deuxième constante à celle d'un groupement céto-énolique.

J'ai montré (³) que l'oxyréductone présente pendant le titrage électrométrique une particularité frappante, qui consiste en une acidification progressive en fonction du temps. J'ai indiqué que ce phénomène a lieu également avec l'acide ascorbique, corps très apparenté à la réductone, surtout par ses propriétés réductrices et la présence dans sa formule du groupement endiol $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-$. La présente Note a pour objet principal la présentation des résultats obtenus électrométriquement avec l'acide ascorbique.

Acide ascorbique. — L'acide employé est un produit Hoffmann-La Roche. Comme dans le cas de la réductone, les potentiels sont stables, le produit ne subit pas de décomposition pendant le titrage (indice d'iode, en fin d'opération, identique à celui du début).

(¹) *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **19**, 1933, p. 875.

(²) *J. Chem. Soc.*, **136**, 1933, p. 1270.

(³) G. CARPÉNI, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1065.

A 1°, la courbe indique deux fonctions : le premier point d'équivalence correspond bien à un équivalent Na OH, mais le deuxième a lieu (courbe corrigée) après avoir ajouté 80 pour 100 seulement de la quantité théorique. On est tenté d'expliquer ce fait en supposant qu'à cette basse température l'énolisation n'est pas complète. Les deux constantes ont les valeurs $k_1^1 = 2 \cdot 10^{-5}$ et $k_2^1 = 6,3 \cdot 10^{-43}$.

A 20°, les constantes trouvées sont $k_1^{20} = 6,76 \cdot 10^{-5}$ et $k_2^{20} = 2,75 \cdot 10^{-12}$, en bon accord avec les valeurs de Birch et Harris (*loc. cit.*).

Acide oxyascorbique. — Une solution aqueuse d'iode oxyde l'acide ascorbique avec libération de 2 HI. La solution ainsi obtenue, titrée électrométriquement, révèle l'acidification progressive déjà décrite, correspondant à une transformation irréversible signalée aussi par Borsook et Keighley (*loc. cit.*) et par R. Wurmser et Loureiro (¹).

a. Titrage rapide. — Si l'on n'attend pas l'établissement des équilibres, la courbe obtenue conduit à une constante $k_{01}^{20} \simeq 2,4 \cdot 10^{-9}$ (moyenne de $2,6 \cdot 10^{-9}$ à l'électrode de verre et de $2,2 \cdot 10^{-9}$ à l'électrode de Pt), approximative, puisque dans cette région les chutes de potentiels sont notables. Un titrage en retour, avec HCl, fournit une courbe nouvelle avec rapport stœchiométrique correspondant à deux fonctions dont les deux constantes sont $k'_{01} \simeq 8,9 \cdot 10^{-4}$ et $k'_{02} \simeq 1,6 \cdot 10^{-5}$.

b. Titrage lent. — Les mesures sont faites immédiatement après chaque addition de réactif, puis 24 heures plus tard. Les courbes indiquent trois fonctions avec des rapports stœchiométriques sensiblement respectés. Voici les résultats :

Titration direct par NaOH.

El. de verre.....	$k_{01} \simeq 8 \cdot 10^{-6}$;	$k_{02} \simeq 1,3 \cdot 10^{-8}$;	$k_{03} \simeq 4 \cdot 10^{-11}$,
El. de Pt.....	$k_{01} \simeq 4 \cdot 10^{-4}$;	$k_{02} \simeq 1,1 \cdot 10^{-8}$;	$k_{03} \simeq 6,3 \cdot 10^{-11}$,
Moyennes.....	$k_{01} \simeq 6 \cdot 10^{-5}$;	$k_{02} \simeq 1,2 \cdot 10^{-8}$;	$k_{03} \simeq 5,1 \cdot 10^{-11}$,

Titration en retour par HCl,

Mêmes valeurs pour les deux électrodes :

$$k'_{01} = 1,8 \cdot 10^{-3}; \quad k'_{02} = 7,1 \cdot 10^{-5}; \quad k'_{03} = 3,2 \cdot 10^{-9}.$$

Conclusion. — Les comportements de l'acide oxyascorbique et de l'oxy-réductone sont en tous points analogues. Les transpositions moléculaires révélées par la méthode électrométrique conduisent naturellement à des produits différents. Mais l'analogie constatée, ainsi que la présence, dans

(¹) *J. Chim. Phys.*, 31, 1934, p. 419.

les deux molécules, d'un même groupement caractéristique, incite à attribuer la cause de ces transpositions à la présence de ce groupement :
— $\text{CO}(\text{H}^2\text{O}) - \text{CO}(\text{H}^2\text{O})$ —.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'emploi du réactif uranyl-magnésien hydroalcoolique*. Note de M. **ALEXANDRE KRASSILCHIK**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'addition au réactif uranyl-magnésien de Blanchetière ⁽¹⁾ d'une certaine proportion d'alcool permet de réaliser une rapide et totale précipitation du sodium. Mais cette modification, telle qu'elle a été proposée et étudiée quantitativement par Kahane ⁽²⁾ avec le sodium seul, ne donne pas les résultats indiqués par l'auteur, surtout en présence du potassium qui l'accompagne d'ordinaire. Les causes d'erreurs sont multiples.

Pour mettre en évidence ces erreurs, nous avons fait des dosages en opérant sur le sodium pur et sur ses mélanges avec le potassium. Ce dernier élément se rencontre souvent en grande quantité dans les cendres végétales ⁽³⁾ et, après l'élimination de l'acide phosphorique, c'est lui qui peut être très gênant.

La vérification de la technique de Kahane nous a montré que le lavage du précipité avec le réactif hydroalcoolique, comportant des erreurs systématiques, représente à lui seul un inconvénient qui rend la méthode inapplicable, même quand le rapport K/Na est plus petit que 10. Pour le rapport K/Na égal à 10 nous avons trouvé une erreur d'environ + 20 pour 100; pour un rapport égal à 5, d'environ + 5 pour 100; égal à 2, d'environ + 1 pour 100. Même dans le domaine restreint de son application au sodium seul, contrairement aux indications de Kahane, les erreurs dépassent souvent de beaucoup de 1 à 2 millièmes.

En effectuant 3 ou 4 lavages successifs du précipité avec le réactif primitif de Blanchetière, nous avons rendu possibles les dosages du Na dans de larges limites de valeurs du rapport K/Na.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 4^e série, 33, 1923, p. 807.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim. de Fr.*, 47, 1930, p. 382-404; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 14, 1932, p. 1259.

⁽³⁾ Les quantités de potassium peuvent, d'après G. Bertrand et D. J. Perietzeanu (*Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1616), dépasser 1000 fois celles de sodium.

Le respect de certaines conditions est indispensable pour que les résultats calculés au moyen du facteur 0,015, par lequel on multiplie le poids de l'acétate triple de Na obtenu, ne soient pas incertains.

Les variations de la température des réactifs (précipitation et lavage) doivent être écartées; en particulier l'usage du thermostat pour l'égalisation de la température des réactifs, avant et pendant leur emploi est indispensable. Après chaque lavage du précipité, la température du milieu est égalisée avant la décantation du réactif. Pour assurer la saturation des réactifs à chaque variation de température, il est utile d'ajouter, tant au réactif aqueux qu'à l'hydroalcoolique, de l'acétate triple de Na préparé par ailleurs.

L'addition lente du réactif, lors de la précipitation, provoque des entraînements de Na même dans les solutions pures de ses sels. L'addition en une seule fois d'une grande quantité de réactif dilue le milieu et empêche ainsi l'entraînement du sodium par les cristaux d'acétates triples. C'est le dernier mode d'addition du réactif qui permet les dosages corrects. L'emploi général de volumes plus grands de réactif augmente la vitesse de précipitation et ne peut conduire qu'à la sensibilisation du dosage. La durée de la précipitation complète peut être réduite à quelques minutes grâce à une forte agitation en présence d'un excès de réactif; une demi-heure est nécessaire si l'on se contente d'une courte agitation au début.

Une filtration rapide du précipité, conduite sans contrôle peut provoquer des pertes par aspiration de parties fines. Sur le filtre à fond poreux I. G. 3 la meilleure vitesse est de 2-3 gouttes par seconde. Afin d'éviter le transport sur le filtre du précipité avant élimination complète par le lavage avec le réactif de Blanchetière des acétates autres que celui de Na, la décantation des liqueurs ne se fait qu'après centrifugation.

La dissolution de l'acétate triple de Na dans l'alcool à 95° est relativement rapide. Dans les conditions d'une simple filtration, le précipité pur et sec, surmonté de 35^{cm³} d'alcool, subit une perte du poids correspondant environ à 0^{mg},1 de Na. Vu ce qui précède, le mode du lavage doit être sévèrement contrôlé. Le lavage mixte : 1 fois avec de l'alcool à 95° pur (environ 8^{cm³}), puis 2-3 fois avec de l'alcool saturé d'acétate triple de Na (employant la quantité nécessaire, 8^{cm³} peuvent suffire pour finir le lavage et transporter le précipité sur le filtre) donne les résultats les plus réguliers. Le lavage à l'éther du précipité rassemblé sur le filtre réduit le séchage à 105° à 5 ou 10 minutes.

Le réactif hydroalcoolique se prépare le plus facilement en dissolvant à

chaud 32° d'acétate d'uranyle dans 425^{cm³} d'eau distillée, additionnée de 20^{cm³} d'acide acétique glacial, l'acétate de Mg (100^g) et l'alcool à 95° (500^{cm³}) sont ajoutés ultérieurement (composition pour 1^l de réactif). L'estérification de l'acide acétique par l'alcool est, à côté des phénomènes photolytiques, une source d'altération possible du réactif et la préparation de réserves de celui-ci n'est pas recommandable.

La filtration du réactif avant son emploi engendre souvent un trouble persistant qui réclame de multiples refiltrations. Ce trouble provient des impuretés des filtres en papier et des récipients. Il est utile de remplacer la filtration par une centrifugation à grande vitesse. Pour avoir un réactif toujours prêt à subir une centrifugation idéale, on le débarrasse par filtration des particules légères, inséparables par centrifugation; on le conserve en ajoutant de l'acétate triple de Na.

En suivant les indications données, on obtient des résultats constants s'approchant au plus près des nombres calculés.

Le principe de l'emploi d'un réactif uranyl-magnésien hydroalcoolique pour la précipitation du sodium et d'un réactif aqueux pour le lavage du précipité peut conduire à l'élaboration d'une méthode microanalytique directe, assurant la totale, constante et rapide précipitation du sodium, jointe à une séparation complète du potassium et de tous les autres éléments si faciles à éliminer par le réactif de Blanchetière.

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse sous pression de silicates monocalciques hydratés.* Note de M^{lle} JEANNE FORET, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Le silicate monocalcique hydraté a été indiqué par M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ dans l'étude de l'hydratation des ciments. MM. Jolibois et Chassevent ⁽²⁾ ont montré que du mélange de solutions de silice et de chaux précipite un silicate monocalcique. Plus récemment, la synthèse de silicates de calcium a été essayée à l'autoclave entre 180° et 200°; pour un rapport CaO à SiO₂

⁽¹⁾ *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, Paris, 1887.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 453; *Les produits d'hydratation du ciment Portland* (XIV^e Congrès de Chimie Ind., Paris, octobre 1934).

égal à 1 dans le mélange initial, Nagay ⁽¹⁾ et Köhler ⁽²⁾ ont obtenu l'hydrate $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$.

Ces travaux à l'autoclave n'exploraient qu'un faible domaine de température. J'ai étudié, entre 100° et 200°, la réaction entre chaux et silice en présence d'eau. J'ai employé un appareil de pression chauffé par un four électrique avec régulation de température; la pression fournie par de l'azote était de l'ordre de 100^{kg}. Les matières premières employées étaient la chaux provenant du carbonate pur et le quartz pulvérisé. L'analyse du produit final s'effectue en séparant la chaux non combinée par action d'une solution glycéro-alcoolique, le quartz par lavage à HCl étendu et à une solution à 10 pour 100 de CO_3Na^2 , et dans le filtrat, la silice et la chaux combinées par les méthodes habituelles.

Les expériences ci-après portent exclusivement sur des mélanges où le rapport moléculaire CaO à SiO_2 est égal à 1. Tous ces mélanges, après chauffage sous pression, ont conduit à la formation de silicate monocalcique hydraté. Celle-ci a été vérifiée par l'analyse chimique, l'observation microscopique, l'analyse aux rayons X. La température joue un rôle prépondérant dans la rapidité de formation du silicate de calcium, mesurée ici par la quantité de quartz non combiné, tandis que la pression ne paraît pas intervenir sensiblement sur ce facteur.

Quartz non combiné après 22 heures

(exprimé en poids par rapport au mélange initial qui contient 51,7 pour 100 de quartz).

<i>p</i>	168 ^{kg} .	100 ^{kg} .	50 ^{kg} .	20 ^{kg} .
<i>t</i> = 180°...	4,8 [%]	8,3 [%]	7,17 [%]	— [%]
<i>t</i> = 150°...	—	15,9	—	—
<i>t</i> = 120°...	27	26	29,2	27

L'observation des diagrammes de poudre indique en outre l'existence de deux silicates monocalciques de structures différentes, l'un formé au-dessus de 140°, et l'autre au-dessous de 140° :

⁽¹⁾ *Journ. of the Soc. of Chem. Ind. Jap.*, Sup. Bind., 36, 1933, p. 1.

⁽²⁾ *Tonind. Ztnng*, 59, 1935, p. 739.

Silicate monocalcique α (formé au-dessous de 140°)		Silicate monocalcique β (formé au-dessus de 140°)	
$d_{hkl}(\text{\AA})$.		$d_{hkl}(\text{\AA})$.	
3,9	raie faible	4,35	raie moyenne
3	» très forte	3,65	» forte
2,8	» moyenne	3,27	» faible
2,5	» moyenne	3,05	» très forte
2,3	» moyenne	2,75	» forte
2,1	» moyenne	2,72	» moyenne
1,95	» moyenne	2,52	» moyenne
1,90	» moyenne	2,3	» faible
1,85	» faible	2,25	» faible
1,64	» faible	2,05	» moyenne
1,54	» moyenne	1,96	» forte
1,46	» moyenne	1,84	» forte
		1,73	» moyenne
		1,54	» moyenne

Le silicate formé au-dessous de 140° a même structure que le silicate obtenu à la température ordinaire par mélange de solutions de silice et de chaux. Les spectres X sont identiques. Le calcul des angles permet de retrouver les données de MM. Jolibois et Chassevent. Ces deux silicates sont mal cristallisés, mais ils se révèlent biréfringents au microscope. Ils présentent une certaine stabilité. Le silicate à haute température garde sa structure après 4 jours dans les conditions de formation du silicate à basse température.

La mesure du degré d'hydratation ne permet pas d'indiquer de part et d'autre de 140° deux hydrates nettement différents. Cette mesure réalisée par perte au feu, après dessiccation à 100°, a donné les résultats suivants :

Silicate formé vers.....	130°	135°	140°	150°	180°	190°
H ² O de cristallisation....	0,80	0,76	0,68	0,62	0,46	0,26

résultats qui ne sont pas en désaccord avec ceux de Nagay et Köhler, puisque ceux-ci n'ont opéré que vers 180°-200°.

Chacun de ces deux silicates, quel que soit son degré d'hydratation, présente le même diagramme X. Une déshydratation partielle, à la pression ordinaire, soit par voie thermique, soit par action d'agents déshydratants, n'affecte pas la structure de l'un et l'autre silicate.

En conclusion, on obtient sous pression, par synthèse directe des éléments, avec le rapport CaO à Si O² égal à 1, deux silicates monocalciques hydratés, dont les domaines de formation sont l'un au-dessus

de 140° , l'autre au-dessous de 140° ; le degré d'hydratation de ces deux silicates dépend de leur température de formation, mais il n'affecte pas leur structure.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hexaiodotellurates des amines aromatiques et des bases hétérocycliques.* Note de MM. TRYPHON KARANTASSIS et LÉANDRE CAPATOS, présentée par M. Georges Urbain.

Berzélius a préparé les iodotellurates d'ammonium, de potassium et de sodium.

Wheeler (1) a obtenu ceux de rubidium et de cæsium et montra que le sel de potassium n'existe qu'à l'état d'hydrate de formule $\text{I}^{\cdot}\text{Te}, 2\text{IK}, 2\text{OH}^2$.

A. Gutbier et F. Flury (2) ont fait l'étude systématique des halogénures doubles de tellure et de métaux alcalins ou d'ammoniums substitués, des amines aromatiques et hétérocycliques; ils se sont bornés à l'étude des dérivés chlorés et bromés.

Les iodures doubles de tellure et des amines aromatiques et hétérocycliques n'ont pas encore été décrits; ceux-ci dérivent comme les sels chlorés et bromés de H^2TeX^6 , ce sont des hexaiodotellurates. Nous les avons obtenus par mélange des solutions d'iodotellurate de sodium et des chlorhydrates d'amines.

Les solutions d'iodotellurate de sodium utilisées sont obtenues :

a. En dissolvant du tétraiodure de tellure dans une solution concentrée d'iodure de sodium. Cette méthode a l'inconvénient de ne dissoudre qu'une très faible partie du tétraiodure de tellure.

b. En dissolvant le tétraiodure de tellure dans l'acide iodhydrique concentré, puis en neutralisant par la soude. On a ainsi une solution brune limpide.

Nous avons préparé les hexaiodotellurates des bases aromatiques et hétérocycliques suivantes : α et β -naphtylamine, *m*-phénylènediamine, benzidine, dianisidine, pipéridine et cinchonine. Ces complexes sont obtenus à l'état cristallisé. Tous sont anhydres et stables à l'air. Ce sont des poudres cristallines dont la couleur varie du brun au noir, et dont la formule générale, suivant que la base employée est monovalente ou diva-

(1) *Z. Anorg. Chem.*, 3, 1893, p. 428.

(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, 83, 1911, p. 145-163; *Z. Anorg. Chem.*, 86, 1914, p. 169-195.

lente, est $\text{I}^6\text{Te}(\text{HB}^1)^2$ et $\text{I}^6\text{Te}(\text{H}^2\text{B}^11)$. Tous ces complexes sont hydrolysés par l'eau, avec précipitation de leur base.

Iodotellurate d'a-naphtylamine $\text{I}^6\text{Te}(\alpha\text{-C}^{10}\text{H}^7\text{NH}^2)^2$. — Poudre noire cristalline, décomposée par l'eau; la base se sépare.

Analyse : trouvé, Te $\frac{\circ}{\circ}$, 11,00; I $\frac{\circ}{\circ}$, 64,40; naphtylamine $\frac{\circ}{\circ}$, 24,80. Calculé, Te $\frac{\circ}{\circ}$, 10,83, I $\frac{\circ}{\circ}$, 64,70; naphtylamine $\frac{\circ}{\circ}$, 24,20.

Iodotellurate de β -naphtylamine $\text{I}^6\text{Te}(\beta\text{-C}^{10}\text{H}^7\text{NH}^2)^2$. — Aiguilles prismatiques noires; dissoutes dans leur eau mère à chaud, elles en recristallisent en longues aiguilles noires, par refroidissement.

Analyse : trouvé, Te $\frac{\circ}{\circ}$, 10,50; I $\frac{\circ}{\circ}$, 63,90. Calculé, Te $\frac{\circ}{\circ}$, 10,83; I $\frac{\circ}{\circ}$, 64,70.

Iodotellurate de m-phénylène-diamine $\text{I}^6\text{Te}[m\text{-C}^6\text{H}^4(\text{NH}^2)^2]$. — A une solution de chlorhydrate de m-phénylènediamine on ajoute une solution d'iodotellurate de soude. Il se forme lentement un précipité cristallin. On isole des cristaux vert-noirs à éclat bronzé.

Analyse : trouvé, Te $\frac{\circ}{\circ}$, 13,20; I $\frac{\circ}{\circ}$, 76,22. Calculé, Te $\frac{\circ}{\circ}$, 12,70; I $\frac{\circ}{\circ}$, 76,40.

Iodotellurate de benzidine $\text{H}^2\text{I}^6\text{Te}(\text{NH}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{C}^6\text{H}^4\text{NH}^2)$. — Poudre noire formée d'aiguilles prismatiques microscopiques.

Analyse. — Trouvé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 11,80; I $\frac{\circ}{\circ}$, 70,95; benzidine $\frac{\circ}{\circ}$, 17,15. Calculé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 11,85; I $\frac{\circ}{\circ}$, 70,83; benzidine $\frac{\circ}{\circ}$, 17,13.

Iodotellurate de dianisidine. — $\text{H}^2\text{I}^6\text{Te}[\text{C}^{12}\text{H}^6(\text{OCN}^3)^2(\text{NH}^2)^2]$. Obtenu par mélange d'une solution d'iodotellurate de sodium et de chlorhydrate de dianisidine; on acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique; il se forme un précipité abondant brun noir. On fait bouillir jusqu'à l'obtention d'une solution brun clair, et en laissant refroidir on obtient des cristaux prismatiques noirs.

Analyse. — Trouvé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 10,65; dianisidine $\frac{\circ}{\circ}$, 22,2. Calculé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 11,23; dianisidine $\frac{\circ}{\circ}$, 21,5.

Iodotellurate de pipéridine : $\text{I}^6\text{Te}(\text{C}^5\text{H}^{10}\text{NH}^2)^2$. — Poudre microcristalline noire. Le produit essoré est séché dans l'étuve à 80°.

Analyse. — Trouvé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 12,9; I $\frac{\circ}{\circ}$, 72,1. Calculé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 12,01; I $\frac{\circ}{\circ}$, 71,7.

Iodotellurate de cinchonine : $\text{H}^2\text{I}^6\text{Te}(\text{C}^{19}\text{H}^{22}\text{ON}^2)$. — Obtenu par mélange d'une solution chlorhydrique de sulfate et d'iodotellurate de soude. Le précipité brun formé essoré est séché dans l'étuve à 80°. On obtient une poudre brune.

Analyse. — Trouvé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 11,13; I $\frac{\circ}{\circ}$, 63,9; cinchonine $\frac{\circ}{\circ}$, 24,5. Calculé : Te $\frac{\circ}{\circ}$, 10,7; I $\frac{\circ}{\circ}$, 64,2; cinchonine $\frac{\circ}{\circ}$, 24,8.

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherches sur quelques chlorocarbonates*. Note (1) de MM. ADRIEN PERRET et JOSEPH BIECHLER, présentée par M. Georges Urbain.

Les atomes de chlore présentent assez souvent une aptitude réactionnelle inattendue dans les combinaisons oxychlorées métalloïdiques. Une

(1) Séance du 2 juin 1936.

propriété qui a retenu notre attention est leur action oxydante (¹). L'analogie existant entre le phosgène et quelques composés de la classe des chlorocarbonates nous a donné l'idée d'examiner systématiquement l'influence des atomes de chlore liés au carbone méthanique sur l'aptitude réactionnelle des molécules de la forme CH_3OCOCl et $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$. Pour ce dernier composé nous n'avons fait entrer dans le cadre de notre étude que son dérivé perchloré.

Les solutions acétoniques d'iodure de sodium anhydres constituent en règle générale un réactif se prêtant bien au dosage des atomes d'halogène oxydants (*loc. cit.*). L'acétone présente encore l'avantage de dissoudre le bromure de sodium anhydre. Dans ces solutions on observe fréquemment une libération de brome sous l'action des atomes de chlore de molécules oxychlorocarbonées. Ce fait démontre que dans ces composés le chlore possède un potentiel électrochimique voisin de celui du brome moléculaire. Les indications de ce réactif n'ont qu'un caractère qualitatif, car le brome disparaît rapidement par réaction avec l'acétone. La trace durable de son apparition est la brome-acétone formée.

L'aptitude réactionnelle particulière des atomes de chlore des chlorocarbonates choisis a été caractérisée par leur comportement sous l'action de ces deux réactifs.

a. *Chlorocarbonate de méthyle monochloré* $\text{CH}_2\text{ClOCOCl}$ (²). — Avec l'iodure de sodium nous attendions une transformation conforme à l'équation



Voici quelques valeurs obtenues :

Durée.	Temp.	Subst.	$\text{I}_2(0,1n)$	Taux de transformation.
	^o	^g	^{cm³}	^{o/100}
15 heures.....	20	0,2690	12,1	28
20 heures.....	80 [tubo scellé]	0,3950	48,5	79,5
20 x 24 heures.....	20	0,491	53,5	70,5

L'iode libéré est accompagné de l'oxyde de carbone exigé par l'équation ci-dessus, mais on en dose toujours un léger excès provenant d'une réaction parasite. La limitation du rendement a pour cause principale la destruction d'une partie du chlorure d'acide employé par l'acétone.

(¹) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5^e série, 1, 1934, p. 1531; KLING, FLORENTIN, LASSIEUR et SCHMUTZ, *Annales de Chimie*, 9^e série, 13, 1920, p. 45; GRIGNARD, RIVAT et URBAIN, *Annales de Chimie*, 9^e série, 13, 1920, p. 234.

(²) A l'analyse ce produit donne 55,1 pour 100 Cl et par gramme sous l'action de $\text{KOH } 1\text{ cm}^3,5$ d'oxyde de carbone. Ce dernier trahit la présence d'une faible teneur en chlorocarbonate de dichlorométhyle.

Avec le bromure de sodium, ce chlorocarbonate ne libère pas de brome. On observe par contre une réaction d'hydrolyse où l'eau provient de la condensation spontanée de l'acétone en oxyde de mésityle.

Le pouvoir oxydant des atomes de chlore de la molécule $\text{CH}^2\text{ClOCOCl}$ est donc clairement exprimé par son action sur la solution d'iodure de sodium acétonique. On reconnaît ici l'influence de l'atome de chlore lié au carbone méthanique car la molécule CH^3OCOCl ne libère pas d'iode dans ces mêmes conditions.

b. Chlorocarbonate de dichlorométhyle $\text{CHCl}^2\text{OCOCl}$ ⁽¹⁾. — Avec la solution d'iodure de sodium, la réaction est rapide et s'exprime par le schéma :



Voici quelques valeurs obtenues :

Durée.	Température.	Substance.	I^2 0,1 n.	CO.	Taux de transform.
1 heure 30 min.	20°	0,4870	59,5	—	93 ⁰
4 min.	20	0,3690	40,5	—	90,2
15 min. (Na Br)	20	1,1960	—	168 ^{cm³}	52

L'écart entre les valeurs expérimentales et la théorie est dû à la lenteur de la réaction du $\text{CH}^2\text{ClOCOCl}$ présent dans le mélange. La mesure du volume de l'oxyde de carbone permet de vérifier d'une façon satisfaisante l'équivalence exigée. Nous avons par exemple obtenu au bout de 5 heures pour 0,3520 un dégagement de 90^{cm³},5 d'oxyde de carbone (calculé : 89^{cm³}).

Avec le bromure de sodium acétonique, il y a libération immédiate de brome. Le volume de l'oxyde de carbone permet la mesure du rendement.

c. Chlorocarbonate de trichlorométhyle ou de phosgène CCl^3OCOCl . — A la température ordinaire les réactions sont rapides et conformes aux équations :



(¹) L'échantillon employé contenait 63,4 pour 100 Cl et fournissait à l'hydrolyse par KOH 118^{cm³} d'oxyde de carbone par gramme. Les difficultés de la rectification pour obtenir un produit plus riche nous ont engagés à opérer avec ce mélange contenant 82 pour 100 $\text{CHCl}^2\text{OCOCl}$ et 18 pour 100 $\text{CH}^2\text{ClOCOCl}$.

Voici quelques résultats obtenus :

Durée.	Temp.	Subst.	I ² O, 1 n	CO en cm ³	Taux de transform.
5 minutes.....	20°	0 ^g , 2210	44 ^{cm³} , 2	—	98,8 %
15 minutes (Na Br).....	20°	0 ^g , 3660	—	67	81 %

d. Carbonate de méthyle hexachloré ou triphosgène (CCl³O)²CO. —

A la température ordinaire, les schémas suivants rendent compte de son aptitude réactionnelle :



La stabilité relativement grande de ce chlorocarbonate a pour effet de permettre à l'hydrolyse d'abaisser le rendement de ces réactions. Voici les résultats de quelques dosages :

Durée.	Température.	Substance.	I ² O, 1 n.	CO. en cm ³	Taux de transformation.
1 heure (NaI).....	20°	0 ^g , 1243	20 ^{cm³} , 7	—	84,0 %
1 heure (Na Br).....	20°	0 ^g , 7900	—	114 ^{cm³}	64,5 %

L'ensemble des produits étudiés présente bien avec les solutions de iodure ou de bromure de sodium dans l'acétone une parenté de propriétés avec celles du phosgène qui s'affirme d'autant mieux que le carbone méthanique est plus halogéné.

CHIMIE MINÉRALE. — *Suite de l'étude des systèmes oxalate de zirconyle, oxalates alcalins et eau.* Note (1) de M^{lle} JEANNE BOULANGER, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai indiqué dans une précédente Note les résultats obtenus avec les oxalates de potassium, de rubidium et de césium.

Dans ce travail j'ai recherché, toujours par la méthode des solubilités à température constante, les combinaisons susceptibles d'être formées par l'oxalate de zirconyle et les oxalates de sodium, d'ammonium et de lithium.

Les compositions centésimales des phases liquides des différents systèmes sont consignées dans le tableau suivant :

(1) Séance du 8 juin 1936.

39°.		52°.		19°.		39°.		19°.	
$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \text{ZrO}$	$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ \text{COONa} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \text{ZrO}$	$\begin{array}{c} \text{COONH}^4 \\ \\ \text{COONH}^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \text{ZrO}$	$\begin{array}{c} \text{COONH}^4 \\ \\ \text{COONH}^4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \text{ZrO}$	$\begin{array}{c} \text{COOLi} \\ \\ \text{COOLi} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \text{ZrO}$
I.									
4	0	4,40	0	4,33	0	6,95	0	6,06	0
4,20	0,07	4,59	0,20	4,72	0,52	6,90	1,26	6,37	0,81
4,22	0,20	5,13	0,29	5,18	0,72	6,98	1,33	6,66	1,56
4,23	0,41	4,98	0,54	5,25	0,82	6,84	1,35	6,50	1,82
II.									
4,62	0,66	5,00	0,90	5,39	0,96	6,60	1,40	6,56	2,05
4,80	0,66	5,14	0,99	5,45	1,12	6,43	1,63	6,89	3,41
4,50	0,64	5,19	1,12	5,70	1,30	6,20	1,70	7,15	3,70
III.									
4,41	0,63	5,20	1,14	6,05	1,74	6,15	1,97	7,42	3,82
4,40	0,60	5,22	1,25	5,70	1,55	5,59	1,90	7,52	4,93
4,29	0,65	5,23	1,31	5,53	1,34	5,46	1,80	7,40	4,95
4,31	0,77	5,34	1,36	5,10	1,25	4,91	1,76	7,70	5,01
4,27	0,72	5,49	1,48	4,70	1,23	4,63	1,70	7,10	5,35
4,21	0,82	5,29	1,40	4,43	1,21	4,61	1,60	6,20	6,00
4,16	0,93	5,15	1,29	3,05	0,8	3,95	1,45	5,63	6,91
3,95	0,99	5,00	1,30	gels infiltrables		2,32	1,15	4,20	7,72
IV.									
3,67	1,31	4,94	1,72	gels infiltrables		gels		3,53	8,24
3,30	1,15	3,86	1,50	—		—		solutions	
gels		gels		—		—		hydrolysées	

Les mélanges oxalate de zirconyle, oxalate de sodium et eau ont été étudiés à 19°, 39° et 52°.

A des températures supérieures il y a formation de gels.

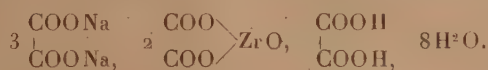
A 19° la solubilité de l'oxalate de zirconyle est très faible et varie peu (0,4 à 0,5 pour 100).

A 39° et 52° les courbes de solubilité sont analogues et présentent quatre branches, ce qui indique la formation probable de deux combinaisons.

Les phases solides correspondant aux branches II et III sont toutes constituées par des mélanges oxalates de zirconyle, oxalate de sodium. Il n'y a pas trace d'autres cristaux.

Mais, au bout d'un mois environ, dans quelques mélanges relatifs aux branches III des courbes et à 19° prennent naissance de petits prismes monocliniques que l'on peut isoler facilement.

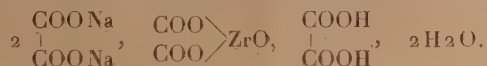
L'analyse directe a permis de leur attribuer la formule suivante :



Ce n'est pas le sel double prévu, oxalate de zirconyle, oxalate de sodium, mais un produit d'hydrolyse.

Dans les conditions de l'expérience il ne se forme pas d'autres combinaisons.

Mais, par évaporation des solutions d'oxalate acide de sodium saturées de zircone, il se dépose à 19° des cristaux ayant pour composition

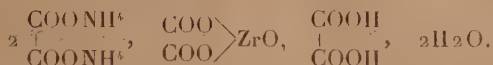


Ils sont analogues à ceux obtenus avec les oxalates de potassium, rubidium et cæsium.

Les mélanges oxalate de zirconyle, oxalate d'ammonium et eau ont été étudiés à 19° et 39°. Déjà à ces températures il se forme des gels.

Les courbes de solubilité présentent toutes deux trois branches. Il y a donc formation probable d'une combinaison qui ne cristallise pas.

Par concentration des phases liquides à 19° on obtient un sel répondant à la formule



C'est le sel, aux molécules d'eau près, déjà signalé par Paykull, Maudl, Venable et Baskerville. Il peut être obtenu également par saturation de l'oxalate acide d'ammonium par la zircone et évaporation à 19°.

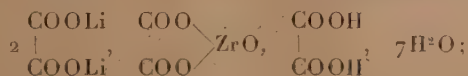
Le système oxalate de zirconyle, oxalate de lithium et eau n'a pu être étudié qu'à 19°, car, dès cette température, il se forme des gels difficilement filtrables.

Les solutions pauvres en oxalate de lithium s'hydrolysent fortement.

La courbe de solubilité présente trois branches.

La combinaison prévue n'a pas été retrouvée dans les phases solides et n'a pu être isolée par évaporation des phases liquides.

Par concentration des solutions d'oxalate acide de lithium saturées de zircone il se dépose de gros cristaux ayant la composition suivante :



en résumé, je n'ai pas pu obtenir de combinaisons moléculaires oxalate de zirconyle, oxalates alcalins et eau. L'oxalate de zirconyle s'hydrolyse à la longue et les composés qui prennent naissance sont formés par l'association de l'oxalate de zirconyle avec l'oxalate alcalin, l'acide oxalique et l'eau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibre thermique entre Nb^2O^5 , CO^3Na^2 , CO^2 .*

Note de M. PIERRE SÛE, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai montré⁽¹⁾ que les réactions entre Nb^2O^5 et CO^3Na^2 s'interprétaient aisément par la mesure du volume de CO^2 formé au cours de la transformation. Le métaniobate $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O}$ et l'orthoniobate $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot 3\text{Na}^2\text{O}$ ont été ainsi préparés, et ce dernier sel, isolé pour la première fois, a été utilisé dans différentes études⁽²⁾.

Si maintenant le gaz formé est laissé dans le système, un équilibre s'établit pour une certaine température. En connaissant ces tensions à l'équilibre nous pourrions pénétrer plus intimement le mécanisme de la formation des niobates, et déduire, d'après les relations thermodynamiques, les quantités de chaleur mises en jeu.

Généralités sur ces équilibres. — J'ai étudié les deux systèmes :



Ils sont monovariants tant que la fusion n'est pas atteinte. Cette condition fut réalisée dans nos essais en ne dépassant pas la température de 820° (CO^3Na^2 , $F = 850^\circ$). Ces deux équilibres sont de nature totalement différente; les tensions de CO^2 pour l'orthoniobate (II) se mesurent facilement dans les deux sens de la réaction, alors qu'avec le métaniobate (I) la détermination n'est possible qu'à partir de $\text{Nb}^2\text{O}^5 + \text{CO}^3\text{Na}^2$. Ces équations considérées dans le sens de la droite vers la gauche rappellent le cas classique $\text{CO}^3\text{Ca} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}^2$. Par contre, dans le sens de la gauche vers la droite, de sérieuses complications apparaissent, car les réactions se passent entre deux constituants solides et la grosseur des grains, l'état du mélange et surtout la vitesse de diffusion des composés entre eux ont alors des influences prépondérantes. De plus la formation de solutions

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1696.

(2) PIERRE SÛE, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1326 et 1739.

solides (II), augmentant la variance, oblige à maintenir les rapports des phases de l'équation (II).

Alors que la technique des équilibres est souvent si féconde dans la détermination des termes transitoires, on ne peut envisager, en raison des difficultés exposées plus haut, la séparation quantitative des niobates susceptibles de se former. Les études portant sur des composés connus sont par suite les seules possibles.

Étude du système $\text{Nb}^2\text{O}^5 + \text{CO}^3\text{Na}^2$ (I). — Utilisant la méthode statique, j'ai mesuré les pressions d'équilibre du CO^2 avec un manomètre à mercure. La constance de la température est obtenue à $\pm 2^\circ$ par un régulateur. Le Nb^2O^5 calciné, et le CO^3Na^2 bien sec, sont passés au tamis 120, puis intimement-mélangés et comprimés en petits morceaux pour faciliter la diffusion.

Tous nos essais en ce qui concerne le sens de l'absorption de CO^2 se sont montrés infructueux. En effet, pour des tensions voisines de l'équilibre, atteintes après des durées de chauffage considérables, aucune chute de pression ne se produit par abaissement de la température ou par adjonction de CO^2 .

Cependant deux essais obligatoirement interrompus montrèrent que la réabsorption du CO^2 était possible. En particulier, dans une expérience à 485° , une pression de 121^{cm} de mercure est atteinte après 184 heures de chauffage. Après un arrêt de 44 jours, à la température ambiante, la pression qui n'est plus que de 8^{cm} , indique que le CO^2 a presque entièrement été fixé. D'après ces données, la réversibilité peut être admise, mais les vitesses des deux réactions inverses sont totalement différentes, et la combinaison du CO^2 paraît dépendre de certains facteurs encore indéterminés.

Aussi les mesures furent effectuées uniquement à partir de $\text{Nb}^2\text{O}^5 + \text{CO}^3\text{Na}^2$. Comme après des chauffages de 1 mois et plus, les tensions fixes ne sont pas toujours atteintes, la courbe (pression, température) est extrapolée, ce qui permet d'obtenir une valeur approchée. La chaleur de la réaction, calculée à partir de la formule de Nernst, donne pour la moyenne de quatre mesures un ordre de grandeur de 25 K/cal .

Étude du système $\text{Nb}^2\text{O}^5 \cdot \text{Na}^2\text{O} + 2\text{CO}^3\text{Na}^2$ (II). — L'équilibre qui prend naissance est très différent du précédent. Les tensions fixes du CO^2 sont très rapidement atteintes, et les mesures peuvent être contrôlées dans les deux sens de la réaction (montée et descente de la température).

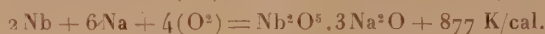
L'expérience montre qu'il importe surtout de partir de métaniobate exempt de Nb^2O^5 , dont la présence hausserait les pressions en redonnant

ce niobate avec les deux molécules de CO^3Na^2 . D'autre part, il ne faut pas changer le rapport des phases présentes, car les solutions solides formées modifient les tensions qui ne sont plus reproductibles. La moyenne de 14 mesures effectuées, donne $Q = 91,3 \text{ K/cal.}$ à partir de $2^s, 15$ de mélange (écarts extrêmes : $2,6 \text{ K/cal.}$). Dans un autre essai sur $4^s, 29$, la moyenne sur 9 déterminations est de $Q = 91,5 \text{ K/cal.}$ (écarts extrêmes : $1,4 \text{ K/cal.}$).

Les relations thermochimiques suivantes se déduisent des deux chaleurs de réaction trouvées expérimentalement (25 K/cal. pour le métaniobate et $91,5 \text{ K/cal.}$ pour l'orthoniobate) :



soit, en exprimant la chaleur de formation à partir des éléments,



CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation du cyclohexène par l'eau oxygénée.*

Note de MM. **GEORGES DUPONT** et **RAYMOND DULOU**, présentée par M. Robert Lespieau.

Recherchant un moyen de dégradation des cycles non saturés plus satisfaisant que l'action de l'ozone ou du permanganate, notre attention a été attirée par un travail de Criege ⁽¹⁾ signalant l'action catalytique du peroxyde d'osmium sur l'oxydation de certains corps non saturés, par l'eau oxygénée en solution dans l'éther en milieu anhydre. Cette oxydation conduit, d'après l'auteur, à l'ouverture de la double liaison avec apparition de fonctions aldéhydiques.

Nous avons cherché à appliquer cette méthode au cyclohexène.

A notre assez vif étonnement, en milieu éthéré, le cyclohexène n'est que faiblement touché, mais l'oxygène actif de l'eau oxygénée est fixé par le solvant.

A $5^s (0^m, 06)$ de cyclohexène dissous dans 100^s d'éther anhydre en présence de 15^s de sulfate de sodium sec, on a ajouté 4^{cm^3} d'une solution éthérée, à 1 pour 100, de OsO^4 puis, progressivement, 70^{cm^3} d'une solution éthérée de $\text{H}^2\text{O}^2.4,5 \text{ N}$ (soit $0^m, 32$). La réaction se produit, caractérisée par une ébullition douce de l'éther et l'apparition

(1) *Lieb. Ann.*, 522, 1936, p. 75.

d'une coloration brune due à un complexe osmique, coloration qui disparaît à chaque nouvelle addition d'eau oxygénée. Du produit finalement obtenu, qui ne contient sensiblement plus d'eau oxygénée, on a pu retirer, à côté de la majeure partie du cyclohexène non attaqué, de l'aldéhyde, de l'acide acétique et divers autres produits provenant de l'oxydation du solvant.

Dans une nouvelle opération, sur 1^g (0^m,01) de cyclohexène dissous dans 12^g d'éther, avec 0^g,01 de OsO₄ et 20^g de sulfate de soude anhydre, on a versé 15^{cm}³ (0^m,10) de perhydrol du commerce à 100 vol. On a pu constater la présence, dans l'éther, d'une forte proportion de peroxyde d'éther (par dosage à l'iodure de potassium) tandis que, dans un essai parallèle, sans catalyseur, l'eau oxygénée restait inattaquée. La décomposition assez rapide de ce peroxyde explique la formation d'aldéhyde et d'acide acétiques.

Cette réaction n'est pas spéciale, d'ailleurs, au cyclohexène : avec le camphène nous avons également obtenu une vive réaction qui a porté sur le solvant puisque nous avons finalement retrouvé le camphène inaltéré. Elle n'est cependant pas générale et avec le nopinène, par exemple, l'oxydation en milieu éthéré anhydre (3^m pour une de carbure) conduit, par une réaction relativement lente, à une oxydation à peu près complète du carbure donnant naissance surtout à de la nopinone (semicarbazone F. à 183°) et à du nopinène-glycol (F. à 51°; mélange probable de *cis* et *trans*).

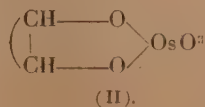
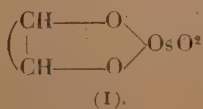
En revanche, dans nombre de solvants autres que l'éther et généralement plus oxydables, le cyclohexène est oxydé vivement par le perhydrol en présence de peroxyde d'osmium,

C'est ainsi que, dans les alcools méthylique, éthylique et butylique, ainsi que dans le benzol, en présence d'assez de sulfate de soude sec pour absorber l'eau libérée, le perhydrol oxyde très vivement le cyclohexène et n'attaque que faiblement le solvant.

L'oxydation conduit ici, avec de bons rendements, à du cyclohexanediol (mélange de *cis* et *trans*, fondant à 88°) et à de l'acide adipique (F. à 146°).

En résumé, l'eau oxygénée, réagissant sur le cyclohexène en présence de peroxyde d'osmium, donne naissance à un complexe oxydant qui, suivant le cas, pourra agir, soit sur le solvant, soit sur le cyclohexène lui-même.

Le mécanisme paraît être le suivant : d'après Criege, le peroxyde d'osmium, se fixant sur une double liaison, donne une combinaison de couleur brune qui peut être représentée par la formule (I). Cette combinaison est capable de fixer l'oxygène de l'eau oxygénée en donnant un peroxyde (II)



Cette combinaison (II) peut, soit comme dans les cas étudiés par Criege, s'ouvrir spontanément en donnant une dialdéhyde (oxydable en diacide), soit jouer le rôle d'oxydant vis-à-vis du solvant (éther) ou vis-à-vis d'une nouvelle molécule de cyclohexène, soit enfin, par l'action de l'eau, donner un glycol en régénérant OsO_4 .

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la déshydratation de la brucite.*

Note de M. JULES GARRIDO.

Les cristaux de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ possèdent la propriété signalée par Aminoff ⁽¹⁾ de se déshydrater sans que la régularité de l'édifice cristallin soit complètement détruite. Büssem et Köberich ⁽²⁾ et West ⁽³⁾ ont étudié aux rayons X les produits de la déshydratation de la brucite et déterminé quelques relations d'orientation entre les cristaux de MgO formés et le réseau de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ primitif.

Nous avons repris la question en étudiant l'édifice cristallin aux stades successifs de déshydratation, au moyen de la méthode du cristal tournant et de la méthode de Weissenberg.

Déshydratation à 500°. — Un petit cristal de brucite du Texas (contenant 1 pour 100 de Mn) d'environ 1^{mg}, est chauffé à 500° pendant des temps variables. La courbe perte de poids-température est régulière. La substance perd toute son eau au bout de 20 minutes. Les premiers cristaux MgO formés sont orientés de sorte que leurs axes $[111]$ et $[110]$ coïncident respectivement avec les axes $[0001]$ et $[10\bar{1}0]$ du cristal de brucite primitif. Ces deux conditions ne suffisent pas pour fixer l'orientation, il faut ajouter que les axes $[100]$, $[010]$ $[001]$ du cristal MgO ont la même orientation que les liaisons $\text{Mg} - \text{OH}$ dans la brucite.

Quand environ la moitié de l'eau est partie, les diagrammes montrent l'existence de cristaux MgO avec une orientation différente qui peut être déduite de la précédente en tournant de 180° autour de l'axe $[111]$.

Quand la perte d'eau est de 0^{mol},75, la brucite résiduelle n'est plus décelable par les diagrammes.

⁽¹⁾ *Géol. Fören. Stockolm Förhan.*, 41, 1919, p. 407.

⁽²⁾ *Zeit. physik. Chem.*, (B), 17, 1932, p. 310.

⁽³⁾ *Amer. Min.*, 19, 1934, p. 281.

Après déshydratation complète, le cristal primitif dont la forme extérieure se conserve, s'est transformé en un agrégat de petits cristaux avec les deux orientations décrites précédemment, la première orientation étant nettement la plus fréquente. Ces orientations ne sont pas fixées d'une façon absolue : elles comportent des fluctuations qui atteignent 10° autour de $[111]$.

Nous n'avons pas observé de changement dans cet édifice cristallin par chauffage à 500° pendant 10 heures.

Déshydratation à 700° . — A 700° les phénomènes sont les mêmes sauf que la déshydratation est plus rapide, quand elle est complète, on observe l'apparition de spectres supplémentaires très faibles correspondant aux plans $[111]$ avec un espacement double. Ils ne peuvent plus être expliqués avec la maille du cristal MgO cubique et nous indiquent un certain changement dans la structure. Ces spectres qui constituent la seule différence avec les diagrammes de la déshydratation à 500° , ne disparaissent pas si l'on prolonge la durée du chauffage.

Nous avons retrouvé les mêmes spectres supplémentaires dans les cristaux déshydratés à 1000° et 1100° , tandis qu'un petit cristal chauffé 10 minutes dans un four à induction ne les présente pas.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude cristallographique de quelques dérivés de l'acide tartrique.* Note de MM. JEAN WYART et YEU KI-HENG.

Nous avons déterminé les constantes cristallographiques de quelques dérivés de l'acide tartrique droit en utilisant principalement la méthode dite du cristal tournant avec le rayonnement XK_α du cuivre.

1° La *tartramide* $\text{CONH}^2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CONH}^2$, du système orthorhombique, a pour maille un prisme rectangulaire d'arêtes :

$$a = 10,6 \text{ \AA}, \quad b = 12,2 \text{ \AA}, \quad c = 4,90 \text{ \AA}.$$

Cette maille renferme 4^{mol} (densité mesurée 1,625, densité calculée 1,634). Il n'apparaît dans les diagrammes de rayons X aucune disparition systématique des taches de diffraction. Le groupe de symétrie est donc V_4 ou 222; la molécule ne possède dans l'assemblage aucun élément de symétrie.

2° L'acide *tartramique* $\text{CO}^2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CONH}^2$ cristallise

en prismes orthorhombiques avec pour rapports des axes, d'après Jäger⁽¹⁾,

$$a : b : c = 0,7352 : 1 : 0,7393.$$

Les rayons X indiquent que la maille cristalline est un prisme rectangulaire d'arêtes :

$$a = 12,30 \text{ \AA}, \quad b = 7,96 \text{ \AA}, \quad c = 6,00 \text{ \AA}.$$

Elle renferme 4^{mol} (densité calculée 1,675).

Les taches de diffraction ($p00$) n'existent que si p est pair, ce qui indique des axes binaires hélicoïdaux parallèles à la direction $[100]$. Le groupe de symétrie est V_2 ou 2_122 . La molécule ne possède dans le cristal aucun élément de symétrie.

3° *Le tartrate de méthyle* $\text{CO}^2\text{CH}^3 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}^2\text{CH}^3$ se présente sous forme d'octaèdre orthorhombique (111), de densité 1,492. La maille est encore un prisme rectangulaire de dimensions

$$a = 18,50 \text{ \AA}, \quad b = 10,00 \text{ \AA}, \quad c = 8,45 \text{ \AA}.$$

Elle renferme 8^{mol} (densité calculée 1,503).

Le groupe de symétrie est $V_2(222_1)$.

4° *Le borotartrate de potassium*



préparé pour la première fois par Lowry⁽²⁾, est orthorhombique; il a pour densité 1,794. La maille élémentaire est également un prisme rectangulaire d'arêtes :

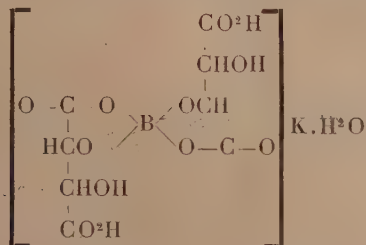
$$a = 4,88 \text{ \AA}, \quad b = 18,00 \text{ \AA}, \quad c = 7,65 \text{ \AA}.$$

Avec 2^{mol} par maille, la densité calculée 1,78 est en bon accord avec la densité mesurée. Les diagrammes de rayons X sont caractérisés par l'absence des taches de diffraction ($0q0$) où q est impair, révélant ainsi des axes binaires hélicoïdaux parallèles à la direction $[010]$ du grand paramètre; le groupe de symétrie est encore V_22_12 . La molécule possède un

(1) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 37, 1918, p. 45.

(2) *J. Chem. Soc.*, 131, 1929, p. 2853.

axe de symétrie binaire. Le schéma moléculaire proposé par Lowry



est compatible avec l'existence d'un tel axe binaire passant par l'atome de bore; ces atomes de bore, entourés chacun par quatre atomes d'oxygène, sont sur les deux axes binaires du réseau; il en est de même des ions K^+ et des molécules H^2O . La direction d'allongement de la molécule est celle du grand axe [010].

L'étude comparative de ces quatre dérivés de l'acide tartrique fait ressortir des relations étroites dans les grandeurs des paramètres (les trois paramètres de la tartramide se retrouvent dans les trois autres composés), des symétries comparables qui résultent d'un arrangement semblable des molécules dans ces différents édifices cristallins. Une telle étude facilitera la détermination de l'arrangement des atomes dans ces molécules tartriques.

GÉOLOGIE. — *Sur la Microfaune crétacée du sud-est du Bassin de Paris.*

Note de M. **PIERRE MARIE**, présentée par M. Henri Douvillé.

Les recherches que j'ai entreprises depuis quelques mois sur les Foraminifères du centre et du sud-est du Bassin de Paris m'ont permis d'y établir une échelle stratigraphique assez précise qui se trouve résumée dans le tableau ci-joint, où j'ai indiqué les genres les plus importants ⁽¹⁾. Les échantillons étudiés proviennent des départements de l'Aube, de l'Yonne et de la Seine. L'étude détaillée des nombreuses espèces rencontrées fera l'objet de Mémoires ultérieurs. Ce tableau donnera cependant d'ores et

⁽¹⁾ La classification adoptée est celle exposée par M. J. Cushman dans *Foraminifera* (Sharon, 1933, U. S. A.).

déjà des indications suffisantes pour faciliter aux géologues l'étude des formations crétacées; il permet de constater que chaque étage est caractérisé par une association faunistique spéciale.

Familles	Genres	Barrémien	Aptien	Albien	Maestrien	Cénomannien	Turonien	Emchénien	Alunien	Genre ayant duré la Mésogène ou une partie de la Tertiaire	Genre apparu au Bassin de Paris
Lituolidae	<i>Ammobaculites</i> Cushman 1910.										x
	<i>Haplophragmium</i> Reuss 1860.										x
	<i>Septammina</i> Meunier 1888.										x
Verneulinidae	<i>Griboypina</i> Möller 1878.										x
	<i>Lituola</i> Linné 1804.										x
	<i>Gaudryina</i> d'Orbigny 1839.										x
Valvulinidae	<i>Verneulina</i> d'Orbigny 1840.										x
	<i>Clavulina</i> d'Orbigny 1826.										x
	<i>Arenobulimina</i> Cushman 1927.										x
Placoplinidae	<i>Marzonnella</i> Cushman 1933.										x
	<i>Textulariella</i> Cushman 1927.										x
	<i>Ataxophragmium</i> Reuss 1861.										x
Lagenidae	<i>Pernerina</i> Cushman 1933.										x
	<i>Placopsilina</i> d'Orbigny 1850.										x
	<i>Stylolina</i> Karren 1877.										x
Heterohelicoidea	<i>Flabellina</i> d'Orbigny 1839.										x
	<i>Vaginulina</i> d'Orbigny 1826.										x
	<i>Citharina</i> d'Orbigny 1839.										x
Buliminidae	<i>Fronicularia</i> De France 1826.										x
	<i>Rhabdogonium</i> Reuss 1860.										x
	<i>Gumbelina</i> Egger 1839.										x
Globigerinidae	<i>Bolivina</i> d'Orbigny 1839.										x
	<i>Bolivina</i> d'Orbigny 1839.										x
	<i>Reuzella</i> Galloway 1933.										x
Globorotaliidae	<i>Trimorina</i> Cushman 1927.										x
	<i>Globigerina</i> d'Orbigny 1826.										x
	<i>Rosalina</i> de Lapparent 1918.										x
Rotaliidae	<i>Rotalia</i> Linné 1804.										x

Les traits indiquent — l'abondance ou — la rareté des individus.

Certains genres ou espèces semblent avoir une valeur stratigraphique plus grande et peuvent servir à caractériser les différents étages :

Au Barrémien, *Citharina reticulata*, Cornuel, possède une ornementation généralisée, formée de très nombreuses petites stries, parallèles au côté droit du têt et n'affectant que le flanc des loges.

A l'Aptien, on rencontre une mutation de cette espèce, qui présente une ornementation supplémentaire généralisée, composée de rides continues, d'égal relief, traversant aussi bien les loges que les sutures.

A l'Albien, l'ornementation primitive s'estompe, tandis que les rides secondaires diminuent en nombre mais augmentent notablement en relief.

Au Cénomannien, cette espèce, en voie d'extinction, perd toute ornementation, mais l'étage peut cependant être caractérisé par l'association : *Placopsilina cenomana* d'Orb., *Arenobulimina d'Orbignyi* Rss., *Fronicularia Unger* Rss., *Rosalina appennica* Renz.; auxquels viennent s'ajouter dans la zone inférieure : *Gaudryina filiformis* Berth., *Tritaxia pyramidata* Rss. et *Textulariella cretosa* d'Orb. et dans la zone supérieure *Verneulina polystropha* Rss., *Flabellina ornata* Rss., *Eponides nitida* Rss.

Au Turonien, la plupart des genres apparus avant le Cénomannien disparaissent à

l'exception des *Gaudryina*, *Arenobulimina*, *Flabellina*, *Frondicularia* et *Rotalia* qui persistent jusqu'au sommet du Sénonien. L'association *Frondicularia verneuiliana* d'Orb., *Fr. archiaciana* d'Orb., *Rosalina appenica-Linnei* Renz, caractérise assez nettement cet étage.

A l'Emschérien, *Flabellina rugosa* d'Orb., *Ataxophragmium variabile* d'Orb., *Rosalina Linnei* d'Orb. et *Reussella* sp. apparaissent dès la base.

A l'Aturien, on voit se développer *Rotalia excolata* Cush., *Bolivinoïdes dracco* Marss., *Bolivinita elevi* Cush., auxquels s'ajoutent à la base de l'Aturien supérieur : *Lituola nautiloidea* Lamark et *Criborespira grande* Rss. au sommet.

Certaines espèces ayant une extension verticale réduite forment des horizons repères. Ainsi on peut citer :

- A la base des marnes de Brienne (Vraconnien, s. lat.) : *Stylelina* sp.

A leur sommet : *Trimosina* sp. et *Haplophragmium equale* Roemer.

Au sommet du Cénomanién : *Flabellina ornata* Reuss.

Au sommet du Turonien moyen : *Septamina* sp.

A l'Emscherien moyen : *Haplophragmium irregulare* Rss.

A l'Aturien supérieur : *Lituola nautiloidea* Lam. et *Criborespira grande* Rss.

En comparant la microfaune du Bassin de Paris à celle des autres bassins européens, nous voyons qu'au Crétacé inférieur elle est très analogue à celle observée par Reuss et A. Franke en Angleterre, Allemagne septentrionale et Bohême et diffère de celle des régions mésogéennes où les genres *Citharina* et *Rhabdogonium* n'ont pas été observés.

Au Crétacé moyen, un échange de faune se produit : *Vaginulina* et *Rhabdogonium* émigrent dans la Mésogée, tandis que *Rosalina* et *Globigerina* débute à la même époque et par les mêmes espèces dans les deux bassins (1).

Au cours du Sénonien des échanges se produisent encore à l'Emschérien, tandis que des différences s'accusent au début de l'Aturien où les faunes des deux bassins sont très nettement différenciées. Ainsi les mutations de *Rosalina Linnei* d'Orb. et *R. Stuarti* J. de L. qui pullulaient dans le bassin méditerranéen (2) de même que *Pseudotextularia* et *Planoglobulina* ne semblent pas avoir jamais pénétré dans les bassins septentrionaux; par contre, certains genres propres au Bassin de Paris comme *Lituola*, *Criborespira* et *Septamina* s'y développent et ne semblent pas émigrer plus au Sud.

(1) P. MARIE, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 145.

(2) P. MARIE, *C. R. Som. S. G. F.*, 8, 1936, p. 135-137.

En résumé, nous voyons que la microfaune crétacée du Bassin parisien est analogue à celles des divers bassins situés au nord du géosynclinal alpin et aussi pendant le Crétacé moyen à celle des régions mésogéennes, ce que l'on peut attribuer aux facilités de communications créées entre les divers bassins par la transgression cénomaniennne.

GÉOCHIMIE. — *Sur la radioactivité de quelques sources sauvages de la Kabylie de Collo (département de Constantine, Algérie).* Note de M. MARCEL ROUBAULT, présentée par M. Georges Urbain.

Au cours d'études géologiques dans la Kabylie de Collo ⁽¹⁾, j'ai mesuré la radioactivité de quelques sources, situées soit dans le massif de granite monzonitique qui constitue la partie septentrionale de ce pays (granite du Nord), soit dans les schistes éocènes qui bordent ce granite, soit enfin dans le massif granitique des Beni-Toufout.

Ces déterminations ont été faites par la méthode d'agitation à l'aide d'un électroscope de Chéneveau-Laborde et en suivant les indications qui m'ont été données au laboratoire d'Hydrologie du Collège de France par MM. Lepape et Geslin ⁽²⁾. Les opérations ont été conduites de façon à avoir un volume d'air sensiblement égal au volume d'eau prélevé; le volume d'eau de chaque prise était de 1 l. environ. Le coefficient d'étalonnage adopté, établi par comparaison avec l'électroscope et l'oxyde d'uranium étalonnés de M. Lepape, est $K = 22,02 \times 1,027$ m μ . Curie.

Huit sources ont été examinées; les résultats obtenus sont les suivants :

Hellalah [source située en contrebas du bordj de la commune mixte, H = 700^m, 30,5-35,5 ⁽³⁾].

Date et heure du prélèvement, 8 septembre 1933, 14^h 05.

Température au griffon, $t = 12^{\circ},4$.

Radon en m μ . Curie par litre, $R_n = 1,8$.

Aïn Arboula (H = 750^m, 30-35,5).

9 septembre 1933 à 16^h 45, $t = 10^{\circ}$, $R_n = 13,0$.

⁽¹⁾ *La Kabylie de Collo, Étude géologique* (Bull. Serv. Carte Géol. Algérie, 2^e série, Descriptions régionales, n° 10, un vol. in-8°, 272 p., 56 pl. ph., 1 pl. coupes, 1 carte, Alger et Paris), Thèse 1935.

⁽²⁾ MARCEL GESLIN et D. CHAHNAZAROFF, *Annales Guébbard-Séverine*, p. 311-351, 9^e année, Neufchâtel, 1933.

⁽³⁾ Coordonnées kilométriques se rapportant à la carte au 1/100 000 in 1.

Laouinet (source située à 150^m environ au nord de la maison forestière, sur le sentier qui se dirige vers les Ouled Bou Saïd, H = 700^m, 23,5-25).

7 septembre 1933 à 9^h 50, $t = 12^{\circ}, 2$, $R_n = 20,9$.

Source à 500^m nord-est du Djebel Goufi (H = 800^m, 35-26,5).

15 septembre 1933 à 16^h 10, $t = 11^{\circ}, 2$, $R_n = 1,8$.

Bessombourg (source située environ à mi-chemin entre le Col de Terras et le village, en contrebas de la route, près du captage, H = 700^m, 34,5-28,5).

16 septembre 1933 à 9^h 20, $t = 13^{\circ}, 3$, $R_n = 1,6$.

Aïn el Barda (H = 675^m, 36-10,5).

5 octobre 1933 à 17^h, $t = 14^{\circ}$, $R_n = 1,2$.

Aïn el Ksar (captage de la maison forestière, H = 720^m, 36-14,5).

9 octobre 1933 à 13^h 50, $t = 12^{\circ}, 8$, $R_n = 7,2$.

Aïn el Ksar (source sur le bord de la route à 200^m environ au nord de la maison forestière, H = 720^m, 36-14,7).

10 octobre 1933 à 8^h 10, $t = 13^{\circ}$, $R_n = 5,7$.

Parmi cette série de huit sources, *toutes froides*, celles du Djebel Goufi et de Bessombourg sont dans les schistes éocènes; les autres sourdent en pleine masse granitique et il est intéressant de remarquer que les seules sources ayant montré une radioactivité notable appartiennent à cette dernière catégorie. Ce sont des sources de fracture, situées très près de la crête topographique et à une altitude élevée. Cette position assez paradoxale est fréquente dans les zones granitiques de la Kabylie de Collo; dans ces zones, en particulier sur le versant nord de la presqu'île du Cap Bougaroun (*loc. cit.*, p. 20) les points d'eau importants sont localisés dans le haut du massif. A Aïn Arboula ($t = 10^{\circ}$), située au bord d'un filon de rhyolite, on observe un bouillonnement et le courant d'eau qui jaillit du granite pour constituer la source est nettement ascendant.

Enfin la source de Laouinet ($t = 12^{\circ}, 2$, $R_n = 20,9 \text{ m}\mu\text{C}$), également très proche de la crête, est dans une zone où les filonnets de tourmaline et de quartz (*loc. cit.*, p. 136) sont particulièrement nombreux.

SISMOLOGIE. — *Sur les séismes à foyer anormalement profond.*

Note (1) de M. **CHARLES BOIS**, présentée par M. Charles Maurain.

L'existence de séismes à grande profondeur focale semble avoir été établie pour la première fois par Turner (2). Les travaux de cet auteur

(1) Séance du 29 juin 1936.

(2) H. H. TURNER, *M. N. R. A. S. Geoph. Suppl.*, 1, London, 1922, p. 1.

reposent sur une hypothèse assez contestable; toutefois diverses recherches effectuées au cours de ces dernières années semblent bien montrer que certains tremblements de terre prennent naissance à de grandes profondeurs. Trois méthodes principales ont été proposées pour la détermination de la profondeur focale des séismes en question.

1° *Isolignes S — P* ⁽¹⁾. — On reporte sur une carte les valeurs de la différence S — P obtenues pour les stations rapprochées; on trace ensuite les isolignes correspondant à une série de valeurs de cette différence (de 10 en 10 secondes, par exemple). De l'écartement de ces isolignes, on peut déduire la profondeur du foyer (distances épacentrales de 1000^{km} au plus).

2° *Ondes réfléchies au voisinage de l'épicentre* ⁽²⁾. — Lorsque le foyer est profond, à partir d'une certaine distance épacentrale, on observe sur les séismogrammes des phases supplémentaires : pP, sS, sS, pPP, ..., qui ont subi une réflexion au voisinage de l'épicentre. Divers auteurs ⁽³⁾ ont dressé des tables et tracé des hodocrones fournissant les durées de propagation de ces phases et des phases classiques pour diverses profondeurs focales : ces tables et ces courbes permettent de déterminer la profondeur du foyer des séismes éloignés (3000^{km} et au delà).

3° *Phases PcP et ScS* ⁽⁴⁾. — Les ondes PcP et ScS, réfléchies à la surface du noyau, peu visibles sur les inscriptions des séismes normaux apparaissent très nettement sur les séismogrammes relatifs aux tremblements de terre à foyer profond, pour des distances épacentrales allant jusqu'à 3000 ou 4000^{km}.

Il m'a paru intéressant : 1° d'étudier les inscriptions de Strasbourg à l'aide des tables de Wadati en m'appuyant sur les phases provenant de réflexions au voisinage de l'épicentre, définies par Scrase; 2° de comparer les résultats avec ceux qu'ont obtenus divers auteurs à l'aide d'autres inscriptions et en utilisant des méthodes différentes. L'étude systématique des séismogrammes de Strasbourg a porté sur la période 1923-1934, pour des distances comprises entre 3000 et 11000^{km}; 57 séismes paraissent avoir une profondeur focale d'au moins 80^{km}. Dans le tableau ci-contre je me borne

(1) K. WADATI, *Geoph. Mag.*, 1, Tokyo, 1928, p. 168.

(2) H. P. BERLAGE, *Publ. Bur. Central Séism.*, série A, fasc. I, Toulouse, 1924, p. 5; F. J. SCRASE, *Proc. Roy. Soc.*, 132, London, 1931, p. 213.

(3) K. WADATI, K. MASUDA, *Geoph. Mag.*, 7, Tokyo, 1933, p. 269; G. J. BRUNNER; J. B. MACELWANE, *The Brunner Focal Depth Time Distance Chart*, New-York, 1935.

(4) K. WADATI, K. MASUDA, *Geoph. Mag.*, 8, Tokyo, 1934, p. 187.

à indiquer les résultats relatifs aux séismes ayant été étudiés par trois auteurs au moins. Les sources sont les suivantes :

1^o Colonne Strasbourg : résultats de l'étude des inscriptions de Strasbourg à l'aide des tables de Wadati; 2^o I. S. S. : valeurs publiées par l'*International Seismological Summary*, calculées d'après la méthode de Turner; 3^o J. S. A. : valeurs fournies par la *Jesuit Seismological Association* (États-Unis), d'après les courbes de Brunner; 4^o Isolignes Wadati : résultats obtenus d'après cette méthode par Wadati et ses collaborateurs; 5^o M. Miyamoto (1) : études faites par cet auteur au moyen des tables relatives aux ondes PoP et ScS; 6^o Catalogue K. Wadati (2) : mémoire où cet auteur a rassemblé les valeurs qu'il considère comme les plus probables parmi celles obtenues à l'aide des méthodes indiquées (plusieurs études particulières ont été utilisées).

Les valeurs publiées par l'I. S. S. sont toujours largement supérieures aux autres, et pour des raisons théoriques que je ne puis développer ici, il semble qu'il faille les laisser de côté. Les trois autres méthodes, indépendantes, mises en œuvre à l'aide de matériaux différents conduisent à des résultats suffisamment concordants pour que l'on puisse considérer comme correctes à moins de 10 pour 100 près, les valeurs déduites de l'étude des inscriptions de Strasbourg au moyen des tables de Wadati. Diverses conclusions peuvent être tirées des résultats que j'ai obtenus.

*Valeurs de la profondeur focale obtenues par divers auteurs
à l'aide de différentes méthodes.*

Année.	Date.	Région épicentrale.	Strasbourg. km	I. S. S. km	J. S. A.	Isolignes Wadati.	Miyamoto.	Catalogue Wadati. km
1924.	28 mai.....	Kouriles	450	610	—	—	—	410
1925.	27 mai.....	Japon	380	550	—	300 ^{km}	—	370
1926.	29 juin.....	Mer de Chine	140	370	—	—	—	140
	26 juillet.....	Japon	340	550	—	300	—	350
1928.	29 mars.....	Japon	400	630	—	400	410 ^{km}	410
	8 mai.....	Japon	570	670	—	—	—	450
1929.	13 janvier....	Kouriles	140	340	—	—	150	120
	2 juin.....	Japon	320	570	—	300	345	320
1930.	10 mars.....	Japon	620	790	—	—	660	660
	21 décembre..	Formose	160	400	—	—	150	150
1931.	20 février....	Japon	360	520	—	350	345	350
1932.	4 avril.....	Japon	440	—	—	—	410	410
	23 septembre.	Japon	300	—	—	330	260	330
	13 novembre..	Japon	320	—	—	350	310	320
1933.	2 septembre..	Japon	400	—	400 ^{km}	—	410	380
	4 décembre..	Japon	320	—	300-350	—	340	340
1934.	3 janvier....	Kamchatka	280	—	300	—	280	—

(1) *Geoph. Mag.*, 8, Tokyo, 1934, p. 77.

(2) *Geoph. Mag.*, 8, Tokyo, 1935, p. 305.

PALÉOBOTANIQUE. — *Phylogénie des Inversicaténales.*Note de M. **PAUL CORSIN**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Chez les Inversicaténales, la forme la plus simple du faisceau caulinaire est une protostèle à pôle central; celle du faisceau pétioilaire est une protostèle à pôle endarque. Nous trouvons ces deux états réalisés chez *Botryopteris antiqua* Kidst. Les espèces les plus voisines du type primitif ont encore un protostèle avec un pôle fondamental unique, médian (tous les *Botryopteris*, à l'exception de *B. forensis*). Par division du pôle trachéen unique, on passe de l'état simple à un faisceau bipolaire à pôles voisins (*B. forensis*), puis les pôles s'éloignent l'un de l'autre, mais restent antérieurs (*Grammatopteris*, *Anachoropteris*); enfin ils deviennent latéraux (*Tubicaulis*).

I. *Botryopteris* Renault. — *B. antiqua* demeure actuellement, pour nous, la forme la plus simple des Inversicaténales.

On passe de *B. antiqua* aux *Botryopteris* de la section du *tridentata* [*B. ramosa* Will., *B. hirsuta* Will., *B. cylindrica* Will., *B. tridentata* Felix, *B. Fraiponti* Leclercq⁽¹⁾, *B. mucilaginoso* Kraentzel] par modification du faisceau pétioilaire initial, qui acquiert deux pôles sortants mais dont le pôle fondamental reste unique (état tripolaire).

B. Renaulti Bertr. et Corn. dans l'ensemble est aussi tridenté, mais il est plus évolué puisqu'il peut y avoir isolement de la masse ligneuse centrale et qu'en outre cette masse peut porter elle-même 2 pôles sortants (soit 5 pôles en tout).

B. forensis Ren. est le plus évolué des *Botryopteris*, il possède déjà 2 pôles fondamentaux et de nombreux pôles sortants (jusqu'à 12). Sa stèle caulinaire est une protostèle à pôles exarques.

Chez tous les *Botryopteris* les sorties, destinées aux pétioles secondaires, possèdent au moment de leur émission une masse pleine à pôle antérieur. Elles conservent une structure ancestrale qui est précisément la protostèle à pôle endarque de *B. antiqua*.

II. *Grammatopteris* Renault. — De *B. antiqua*, par division du pôle unique en 2 pôles et par allongement horizontal de la masse ligneuse, on passe directement à *G. Bertrandi* nov. sp. Chez cette dernière espèce la masse

(¹) *B. Fraiponti* est le plus évolué des *Botryopteris* de la section du *tridentata*, car sa stèle caulinaire est une protostèle à pôles exarques.

ligneuse reste courte. Les *Grammatopteris* plus évolués [*G. Rigolloti* Renault, *G. Baldaufi* (Beck) Hirmer] ont des lames ligneuses plus allongées. Chez ces espèces les sorties destinées aux pétioles secondaires répètent la protostèle à pôle endarque; leur stèle caulinaire est une protostèle à pôles exarques.

Les *Grammatopteris* sont, à notre avis, des formes arrêtées dans leur évolution: ils n'ont pas développé d'arcs récepteurs.

III. *Anachoropteris* Corda. — Soit par l'intermédiaire de *G. Bertrandi*, soit directement, on passe de *B. antiqua* aux *Anachoropteris* par gémiation du pôle fondamental et par différenciation des renflements récepteurs. On a alors l'*Anachoropteris Gilloti* nov. sp. qui paraît être une forme intermédiaire entre *G. Bertrandi* et *A. robusta* (= *A. Decaisnei* P. B.).

Parmi les espèces du genre *Anachoropteris*, il y a lieu de distinguer 2 groupes :

Premier groupe. — L'évolution des *Anachoropteris* du groupe de *A. robusta* (*A. robusta* nov. nom., *A. Pauteti* nov. sp., *A. circularis* nov. sp.) s'effectue à partir d'*A. Gilloti* par acquisition d'arcs récepteurs plus ou moins développés.

Second groupe. — Il manque évidemment une ou plusieurs formes intermédiaires entre *A. Gilloti* et *A. Williamsoni* Koopm. Mais à partir de ce dernier, on peut faire dériver tous les *Anachoropteris* du groupe de l'*involuta* (*A. involuta* Hoskins, *A. gigas* nov. sp., *A. pulchra* Corda, *A. ovata* nov. sp.) par enroulement progressif des arcs récepteurs et par spécialisation dans le mode d'émission des sorties.

Chez les espèces du premier groupe (moins évoluées) les sorties destinées aux pétioles secondaires conservent une structure ancestrale (une protostèle à pôle endarque). Chez les formes du deuxième groupe (plus évoluées), pour retrouver cette structure ancestrale, il faut s'adresser aux sorties émises aux dépens des pétioles secondaires ou tertiaires, c'est-à-dire s'élever de plus en plus haut dans la fronde à mesure que l'on a affaire à une espèce plus évoluée.

IV. *Tubicaulis* Cotta. — Les *Tubicaulis* paraissent dérivés eux aussi de *B. antiqua*, par allongement droite-gauche du faisceau pétioilaire, par division du pôle unique et par déplacement des deux pôles fondamentaux qui deviennent tout à fait latéraux. Ici encore les sorties destinées aux pétioles secondaires sont émises sous forme d'une protostèle à pôle endarque. D'autre part, la stèle caulinaire est une protostèle à pôles endarques.

Conclusions. — 1° L'analyse du système vasculaire foliaire des quatre

genres étudiés ci-dessus montre que toutes les Inversicaténales sont des Fougères protostéliques, c'est-à-dire dérivées de formes ancestrales dont toutes les parties du corps renfermaient une protostèle à pôle central. 2° Les trois formes *B. antiqua*, *G. Bertrandi*, *A. Gilloti*, constituent en quelque sorte l'arête cardinale qui relie les quatre genres entre eux.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Quatre observations fondamentales pour la compréhension de l'organisation des végétaux vasculaires.* Note ⁽¹⁾ de M. PAUL BERTRAND, présentée par M. Louis Blaringhem.

I. *La trace foliaire des végétaux vasculaires anciens ou primitifs, au moment de son émission aux dépens de la stèle caulinare et souvent sur un parcours plus ou moins long, offre des caractères ancestraux.* — En d'autres termes, il arrive souvent que la trace foliaire conserve une structure qui a été autrefois celle de tous les axes élémentaires constituant le corps de la plante. Par exemple : beaucoup de traces foliaires de Filicales anciennes ou primitives (Zygoptéridées, Botryoptéridées, Osmondacées permienes) sont à l'état de protostèle à pôle central. C'est qu'en effet toutes ces plantes sont dérivées d'une forme primitive, composée d'axes tous semblables entre eux et parcourus par une protostèle à pôle central ⁽²⁾. Parmi les Ptéridospermées, il en est de même des Calamopityées, des Hétérangées et des Lyginodendrées. D'où le tableau ci-contre.

II. *Les faisceaux limbaires, c'est-à-dire ceux qui parcourent le limbe de la feuille pour lui apporter l'eau et les matières dissoutes, n'offrent en principe aucun caractère ancestral.* — Depuis toujours (c'est-à-dire toutes les fois qu'un limbe s'est formé) leur organisation s'est établie en harmonie avec les fonctions de la feuille (notamment : transpiration et assimilation); ils assurent ces fonctions dans les meilleures conditions possibles. C'est pourquoi leur structure est la même partout : c'est la structure dite collatérale. Un faisceau collatéral est un faisceau avec bois en dessus, liber en dessous, premières trachées à la pointe supérieure du faisceau; il serait préférable d'appeler cette structure : *structure épiarche*. Elle est classique et figurée dans tous les traités ... pour la feuille des Angiospermes.

⁽¹⁾ Séance du 22 juin 1936.

⁽²⁾ Ce résultat a été admis par A. G. TANSLEY dès 1907.

Malheureusement on a oublié de dire que chez toutes les Fougères (*Osmunda*, *Schizæa*, *Acrostichum*, etc.) les faisceaux des nervures offrent exactement la même structure. Cela tient précisément à ce que celle-ci est

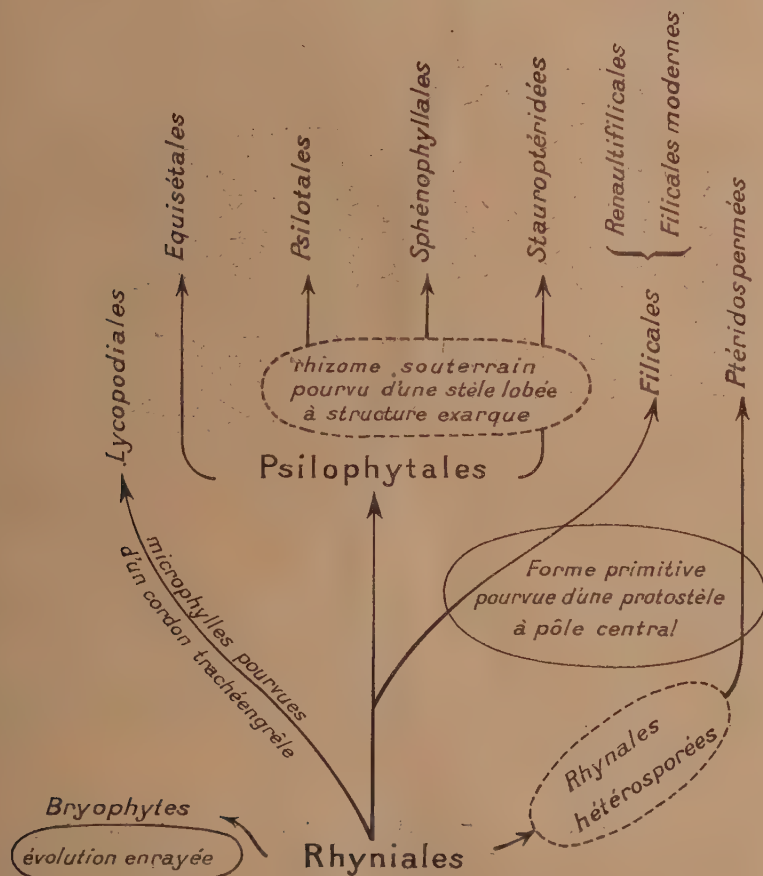


Tableau montrant l'origine probable et la position relative des différents groupes de Cryptogames vasculaires et des Ptéridospermées, d'après leurs caractères anatomiques.

en harmonie avec un rôle physiologique bien déterminé. Il devient indifférent pour nous de savoir si elle est plus ou moins ancienne, puisqu'elle est la même chez toutes les plantes qui ont un limbe développé et éclairé par-dessus. Nous la désignerons désormais sous le nom de *structure feuille*.

III. Ce que nous venons de dire pour le limbe foliaire peut se répéter

mot à mot pour la racine. La *structure racine* est en harmonie avec une fonction précise : l'absorption de l'eau et des matières dissoutes. La stèle radicalé est le plus souvent bipolaire ; il est possible que cette stèle soit dérivée d'une protostèle à pôle central ; cependant, il semble qu'il ne reste pas grand'chose dans la racine de cette structure ancestrale. On peut dire tout au plus que le faisceau bipolaire à structure exarque dérive d'un faisceau à *structure concentrique* et que, si le liber est interrompu en face des pôles, c'est parce qu'en ces deux points l'eau pénètre massivement dans les trachées avant de gagner les éléments plus gros et de s'élever dans la tige. Là encore, ce qui nous frappe, c'est la correspondance parfaite entre la structure et la fonction à assurer. Il se peut que cette organisation ait été transmise de génération en génération depuis des millénaires.

IV. *La structure de l'appareil radical est indépendante de celle des organes supports (tiges et pétioles).* — Précisons notre pensée : les éléments conducteurs des racines (trachées, trachéides, gros vaisseaux) sont bien en relation directe et parfois en continuité parfaite avec ceux des organes supports ; s'il en était autrement, la plante aurait une très mauvaise circulation. Mais on ne trouve pas, on n'a jamais trouvé des tiges ou des pétioles, dont on puisse dire qu'ils possèdent vraiment la structure racine. Pratiquement en effet, tous les anatomistes peuvent témoigner que l'on peut expliquer toute l'organisation des supports, dévoiler tous les mystères de leur évolution, sans jamais s'inquiéter des racines ou seulement d'une manière tout à fait accessoire.

L'application correcte et judicieuse des quatre règles énoncées ci-dessus permet immédiatement de découvrir l'origine et d'établir la phylogénie des végétaux vasculaires.

CRYPTOGAMIE. — *Sur la phylogénie des Lactario-Russulés.*

Note de M. **ROGER HEIM**, présentée par M. Marin Molliard.

J'ai montré ⁽¹⁾ que la récolte, faite au cours d'une mission à Madagascar, de Lactaires lignicoles, à développement momentanément angiocarpique, apportait une confirmation à la parenté entrevue par Bucholtz, développée et précisée par Malençon, entre Lactario-Russulés et certains Gastéromycètes : dans la série naturelle des Astérosporés, entre les deux groupes

(¹) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2101.

des Lactario-Russulés agaricoïdes et des Astérogastracés gastéroïdes, certains Lactaires malgaches viennent constituer un noyau de transition indéniable.

J'ai pu découvrir également, au cours de la même expédition dans la forêt primitive orientale malgache, diverses formes de Russules annelées dont l'existence complète à son tour le schéma évolutif de la série naturelle des Astérosporés.

Ces Russules à voile général fugace et à voile partiel membraneux, parfois double, comportent deux sections : 1° celle du *Russula annulata* nob., à disque mycélien basal tenace, spores à profond réseau polygonal amyloïde, oxydases intenses, comprenant deux sous-espèces : l'une à pigments jaune et rouge (une variété rouge orangé, une autre jaune orangé), l'autre à pigment violet ; 2° celle du *R. radicans* nob., à prolongement radiciforme du stipe, spores tuberculeuses amyloïdes, oxydases très faibles. Leurs particularités conduisent à trois conclusions importantes :

1° Le *Russ. annulata* s'apparente à l'*Elasmomyces russuloides* Setchell, hypogé nord-américain à hyménium locellé, qui possède les mêmes spores sphériques à profond réseau amyloïde et des cystides analogues, de même que le *Lactariopsis Pandani* nob. s'apparente à l'*Elasmomyces krjukowensis* Buch. Or ces deux espèces d'*Elasmomyces* sont naturellement très voisines. D'autre part le *Russ. radicans* offre parfois des basides bispores, comme la plupart des Astérogastracés, contrairement aux Russulacés dont les basides sont tétraspores. Enfin, les Russules annelées de même que les *Lactariopsis* offrent, à l'état adulte, un péridium pelliculaire et profondément strié : même homologie physiologique, même large amplitude de différenciation ontogénétique. Nous en concluons que les liens entre *Elasmomyces* et *Lactarius* se retrouvent exactement entre *Elasmomyces* et *Russula*.

2° Les Russules annelées sont toutes leucosporées, de même que les Lactaires angiocarpes possèdent des spores blanches ou crème. Ces faits appuient donc l'hypothèse de Fayod, confirmée par les recherches sérologiques de Neuhoﬀ et Ziegenspeck, soutenue aussi par Singer, selon laquelle les formes russulées leucosporées seraient plus primitives que les chromosporées.

3° Nous déduisons de l'existence de Lactaires annelés épixyles, de Russules annelées radicales ou à thalle terrestre développé, que l'habitat lignatile ou la présence homologue de ce subiculum s'applique dans une

série naturelle (dont certaines espèces sont terricoles) à des formes peu évoluées ou régressives.

Mais on ne saurait tirer de l'ensemble de ces faits la conclusion que les Lactario-russulés dérivent directement des Gastéromycètes astérosporés. La parenté supposée avec les Hygrophores reste compatible avec l'existence d'une série naturelle dont les représentants hypogés ou subépigés marqueraient, comme l'a supposé Malençon, une dégradation à partir de formes épigées, c'est-à-dire, pensons-nous, à partir de celles qui sont les plus proches à la fois des Lactaires et des Russules : les Russules lactarioides (*R. delica*, *adusta*, *nigricans*) à caractères assez primitifs, non sans analogie avec les Hygrophores russuloïdes (*H. Russula*). Ainsi, ce groupe ancestral lactario-russulé aurait donné naissance par évolution progressive aux Russulés chromosporés, par adaptation hypogée aux Astérogastracés. Cette hypothèse se trouve appuyée par un argument d'ordre géographique : les récoltes de Lactario-russulés que nous avons faites dans la forêt primitive malgache montrent une forte proportion en formes annelées et en formes hygrophoroïdes, c'est-à-dire peu évoluées, alors que les Russules chromosporées y sont inexistantes.

Ces diverses considérations mettent donc en défaut l'opinion trop absolue de Fayod qui interprétait l'angiocarpie comme caractéristique des formes supérieures. Elles viennent d'autre part étayer une fois de plus la théorie soutenue par Patouillard, Malençon et nous-même, selon laquelle le système friésien, basé sur des critères artificiels de ressemblance ou de dissemblance, rapproche dans les groupements classiques appelés agarics, polyporés, gastéromycètes, hypogés, etc., ou sépare selon les porés et les hydnés, les clavariés et les cantharellés, les paxilles et les bolets, des formes dont l'analogie n'est due souvent qu'à une convergence physiologique ou dont la séparation est basée sur des différences superficielles de morphologie ou de configuration hyméniale. Les parentés, au contraire, peuvent exister entre formes souterraines et épigées, épixyles et terrestres, à hyménium clos ou non, poré ou hydné, lamellé ou poré : les vrais critères d'affinités ont une signification dynamique (régressive ou progressive) qui tire sa valeur moins de la configuration extérieure que de l'anatomie générale et de la présence ou de la nature d'éléments différenciés que cette structure révèle.

MYCOLOGIE. — *Sur la sexualité d'Hansenula Saturnus et de quelques espèces du genre Saccharomyces*. Note (1) de M^{lle} JANE MANUEL, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Les recherches de Guilliermond ont démontré (1902-1905) que certaines levures : *Saccharomyces Ludwigii*, plusieurs espèces du genre *Saccharomyces* et *Hansenula Saturnus* présentent une conjugaison s'effectuant entre les ascospores et sont par conséquent diplobiontiques, la réduction chromatique s'opérant dans l'asque. Cependant, tandis que dans le *S. Ludwigii*, ce phénomène est à peu près général, dans les autres Levures on constate toujours un nombre plus ou moins considérable d'ascospores germant sans conjugaison. Les recherches de Kruis et Satava (1918), celles de Winge (1935), puis de Guilliermond (1935), ont établi ensuite que pour ces dernières la conjugaison se produit quand même, mais seulement entre les premières cellules haploïdes issues de leur germination. Ces faits nouveaux ayant été établis seulement sur un petit nombre d'espèces du genre *Saccharomyces* il nous a paru intéressant de rechercher s'ils s'appliquaient à d'autres Levures. Pour cela nous avons suivi, en chambre humide de Van Tieghem, la germination des ascospores de divers *Saccharomyces* : *S. Mangini*, *S. Mangini* variété *tetrasporus*, *S. Chevalieri* var. *Lindneri*, *S. annulatus* et *Hansenula Saturnus*.

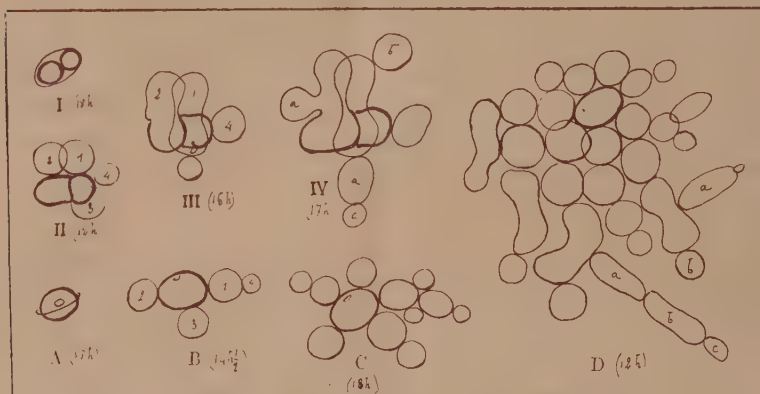
Dans les 4 espèces de *Saccharomyces*, un peu plus de la moitié des ascospores germent par bourgeonnement sans conjugaison préalable, donnant des cellules haploïdes : celles-ci se conjuguent ensuite : la conjugaison se produit généralement entre les cellules issues directement de l'ascospore ou même entre l'ascospore et l'une des premières cellules résultant de son bourgeonnement (voir *fig.* I à IV représentant *S. annulatus*). Ces Levures sont donc homothalliques : une seule ascospore pouvant donner des cellules haploïdes susceptibles de se conjuguer. Les zygosporos ainsi formées germent immédiatement, en donnant des cellules diploïdes qui se distinguent généralement des cellules haploïdes par leur taille plus élevée.

L'*Hansenula Saturnus* est plus intéressante parce qu'appartenant à un autre groupe de Levures. Cette espèce isolée par Klöcker offre des asques renfermant une à deux ascospores : celles-ci sont ceintes d'un anneau

(1) Séance du 29 juin 1936.

saillant les faisant ressembler à la planète Saturne. Aucune étude de la sexualité de cette Levure n'a été faite depuis les recherches de Guilliermond signalées précédemment.

Nous avons éprouvé une assez grande difficulté à suivre, sur chambre humide de Van Tieghem et Le Monnier, la germination des ascospores de cette Levure qui s'opère après un temps de latence très long. Aussi, est-on obligé pour suivre la germination des ascospores de tuer préalablement les cellules végétatives par un séjour d'une demi-heure à l'étuve à 56°, avant de procéder à l'ensemencement, sans quoi les cellules végétatives envahissent la culture et gênent la germination des ascospores qui ne commence



que beaucoup plus tard. Les ascospores ensemencées dans ces conditions se gonflent, perdent leur anneau saillant et prennent l'allure de cellules végétatives (*fig. A, B*). Un peu moins de la moitié de ces ascospores se conjuguent deux à deux, produisant des zygospores qui bourgeonnent aussitôt; cette conjugaison peut s'effectuer soit entre les deux ascospores d'un même asque, soit entre deux ascospores appartenant à des asques voisins. Dans la majorité des cas les ascospores germent sans conjugaison préalable : elles donnent alors des cellules haploïdes qui sont destinées à se conjuguer. Rarement, ce phénomène se produit, comme dans les Levures que nous avons précédemment étudiées, entre les cellules provenant de la première génération, mais en suivant le développement de la colonie issue du bourgeonnement de l'ascospore, on arrive toujours à constater un peu plus tard que les cellules haploïdes se conjuguent deux à deux (*fig. B, C, D*). La conjugaison est donc plus tardive dans cette Levure que dans les précédentes et l'haplo-

phase est par conséquent plus longue. Ici encore la Levure est homothallique. Les zygosporos germent immédiatement en donnant des cellules diploïdes un peu plus grosses que les cellules haploïdes et qui généralement se distinguent très nettement de celles-ci par le fait qu'elles sont très allongées et disposées en files.

Ajoutons que le cycle de cette Levure peut être raccourci : il arrive fréquemment que la germination des ascospores ne commence que lorsque les cellules végétatives ont déjà envahi la culture. Dans ces conditions les ascospores germant dans un milieu devenu défavorable, les zygosporos peuvent se transformer directement en asques qui présentent alors l'aspect caractéristique des asques d'un *Zygosaccharomyces* : la phase végétative diploïde se trouve par le fait supprimée.

Il résulte donc de nos recherches que toutes les espèces du genre *Saccharomyces* que nous avons étudiées présentent le même type de sexualité que celui décrit dans quelques espèces par Kruis et Satava, Winge, Guilliermond : chez elle la conjugaison peut se produire entre les ascospores elles-mêmes, mais le plus souvent, elle a lieu entre les premières cellules haploïdes issues de la germination des ascospores. Il en est de même dans *Hansenula Saturnus*, avec cette différence que la conjugaison s'opère dans cette dernière Levure généralement à un stade moins précoce, la phase haploïde est donc plus longue que pour les précédentes. Enfin toutes ces Levures sont homothalliques.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action comparée des vapeurs d'acroléine sur la structure cellulaire et sur la composition glucidique de quelques tissus végétaux.* Note de MM. MARCEL MASCRÉ et RENÉ RAYMOND PARIS, transmise par M. Alexandre Guilliermond.

On sait, par les expériences de P. Guérin et C. Lormand ⁽¹⁾ et celles de l'un de nous ⁽²⁾, que les vapeurs d'acroléine peuvent, suivant la dose employée, soit déclencher, chez certains tissus végétaux (feuilles d'*Aucuba*, de Laurier-Cerise) une hydrolyse diastasique des principes glucosidiques, soit inhiber cette réaction. En règle générale, il n'y a pas d'hydrolyse au contact des vapeurs d'acroléine, sauf pour de très faibles doses; l'hydrolyse

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 401 et 1598.

⁽²⁾ R. R. PARIS, *Action de diverses substances organiques volatiles sur quelques glucidases, in vivo et in vitro* (Thèse Doct. Sc., Paris, 1935).

se manifeste seulement lorsque les tissus, soustraits à l'action du réactif, sont abandonnés à eux-mêmes à l'air libre.

Nous avons repris ces expériences afin de confronter les résultats d'ordre biochimique obtenus avec les modifications d'ordre cytologique provoquées dans les mêmes conditions et qui viennent d'être étudiées par l'un de nous ⁽¹⁾.

Des feuilles de Troène ont été mises en contact avec l'acroléine en vapeurs saturantes, sous une cloche, pendant une heure : on ne constate pas d'autre modification extérieure qu'une sudation manifeste. Par rapport au témoin, la teneur en syringoside n'a pas sensiblement varié (diminution de 3 à 5 pour 100); la teneur en saccharose a augmentée de 10 pour 100.

Après trois heures de séjour à l'air libre, la teneur en syringoside a diminué de 50 pour 100; la teneur en saccharose, diminuée par rapport au lot précédent, est identique à celle du témoin.

Des feuilles d'*Aucuba*, soumises au même traitement, ne noircissent pas au contact des vapeurs d'acroléine; au sortir de la cloche, la teneur en aucuboside n'a pas sensiblement varié (diminution de 3 à 5 pour 100); la teneur en saccharose a augmenté de 20 à 30 pour 100. Abandonnées à l'air libre, après 1 heure d'action de l'acroléine, les feuilles noircissent. La teneur en aucuboside a diminué de 30 pour 100 au bout de 3 heures, de 80 pour 100 au bout de 24 heures. La diminution de la teneur en holo-sides est de 5 à 10 pour 100 après 3 heures, de 20 pour 100 après 24 heures. Si l'action de l'acroléine est prolongée pendant 8 à 12 heures, il n'y a, après abandon à l'air libre, ni noircissement, ni modification sensible de la teneur en glucides; ces feuilles ne subissent plus de noircissement au contact des vapeurs de chloroforme.

Des conclusions analogues se dégagent des essais effectués avec des feuilles de Laurier-Cerise. Au contact de l'acroléine, il n'y a pas de déboulement sensible du prulaurasoside; la teneur en saccharose accuse une très légère augmentation après 1 heure, suivie d'une diminution sensible après 3 à 4 heures. A l'air libre, on constate l'hydrolyse de l'hétéroside, mais seulement lorsque l'action du réactif n'a pas été prolongée au delà de 1 heure; pour une action de plus longue durée, il n'y a plus hydrolyse. Le Laurier-Cerise se montre, ici, plus sensible que le Troène et l'*Aucubā*. La stabilisation ainsi réalisée s'accorde avec certaines expériences de Guérin et Lormand.

(1) M. MASCRÉ, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2094.

Il est intéressant de remarquer le parallélisme qui existe entre les phénomènes précédents (spécialement en ce qui concerne la teneur en hétérosides) et les modifications apportées à la structure cellulaire telles que les a décrites récemment Mascré. Celui-ci a montré que la structure cellulaire est parfaitement « fixée » par les vapeurs d'acroléine; c'est seulement après que les tissus sont soustraits à leur action qu'apparaissent des modifications de structure. On observe alors, entre autres changements, une destruction du chondriome par granulisation des chondriocontes. Cette destruction est d'autant plus rapide et d'autant plus marquée que l'action de l'acroléine a été moins intense. Elle ne se manifeste plus lorsque cette action a été trop prolongée, dans les conditions mêmes où nous avons observé une « stabilisation » de la teneur en hétéroside.

En résumé, il y a parallélisme entre la destruction du chondriome et le déclenchement des phénomènes diastasiques contrôlés par l'émulsine, sans qu'on ait le droit, cependant, de voir là une relation de cause à effet. Les rapports sont moins nets en ce qui concerne l'hydrolyse des principes tributaires de la sucrase. La plasmolyse, qui n'est que tout à fait exceptionnelle, ne paraît pas intervenir dans ces phénomènes.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'obtention expérimentale d'hybrides interspécifiques dans le genre Bromus L., et quelques considérations systématiques qui s'y rapportent.* Note de M. ANTOINE DE CUGNAC, présentée par M. Julien Costantin.

Deux groupes de descendants hybrides de première génération, provenant des croisements de Graminées annoncés l'an dernier ⁽¹⁾ m'ont fourni des résultats, qui me paraissent intéresser à la fois la génétique et la systématique.

Le premier groupe est formé par neuf individus, issus des croisements réciproques *B. sterilis* L. \times *madritensis* L. et *B. madritensis* \times *sterilis*. Toutes ces plantes sont semblables, et se rapprochent nettement, par la plupart de leurs caractères, de *B. madritensis*, notamment par la panicule à rameaux dressés, les épillets velus s'écartant en éventail au sommet après la floraison, tandis que chez *B. sterilis* les rameaux sont pendants, les épillets glabres, et les fleurs non courbées en arc vers l'extérieur à maturité.

(¹) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1040.

Tout au plus reconnaît-on l'influence de *B. sterilis* à la panicule plus ample, aux rameaux plus allongés et plus ramifiés que dans le *B. madritensis* typique.

Mais un caractère important sépare ces plantes de *B. madritensis* : le nombre des étamines, qui est de deux chez cette espèce, et de trois chez *B. sterilis*, comme chez la plupart des Graminées, est, par contre, variable chez les hybrides, où l'on trouve tantôt deux, tantôt trois étamines sur la même plante, et souvent dans un même épillet, suivant les fleurs.

Or on sait que le caractère diandre de *B. madritensis*, signalé dès la fin du XVIII^e siècle par les botanistes anglais, qui en ont laissé de remarquables figures (*B. diandrus* Curtis 1798, Smith et Sowerby 1802), fut par la suite abandonné par les descripteurs qui l'ont considéré comme variable; et que les auteurs modernes n'en mentionnent même pas, le plus souvent, l'existence, ni dans la description de l'espèce, ni dans celle du genre, méconnaissant ainsi du même coup tous les autres Bromes diandres : *B. rubens* L., *B. rigidus* Roth, et les formes diandres de *B. Gussonei* Parlat. ⁽¹⁾.

C'est sans doute par confusion, dans les collections, de quelques échantillons d'hybrides naturels avec l'espèce pure, que cette opinion, d'après laquelle le nombre des étamines varierait de 2 à 3 chez *B. madritensis*, a pu s'accréditer. La réalisation spontanée d'hybrides accidentels entre les deux espèces est probablement assez fréquente dans la nature, leur floraison ayant lieu sensiblement à la même époque, et les plantes croissant très souvent en mélange dans les mêmes stations. Nous avons ainsi décrit, il y a 5 ans, sous le nom de *B. Fischeri* A. de C. et A. Camus, des exemplaires de nos récoltes attribués à une hybridation naturelle ⁽²⁾.

La floraison a été abondante chez mes neuf plantes hybrides; il n'en est résulté cependant aucune fructification naturelle, ce qui contraste avec l'extrême fertilité des deux espèces parentes, cultivées dans les mêmes conditions. Mais le pollen est rare, et l'étude cytologique de sa formation révèle l'existence de nombreuses irrégularités dans les divisions réductrices. Cependant par pollinisation avec *B. sterilis*, j'ai pu en obtenir une fructification, qui sera suivie ultérieurement. La stérilité ne porte donc que sur le pollen, comme il est assez fréquent chez les hybrides interspécifiques.

Le second lot se compose de deux plantes provenant du croisement de *B. sterilis*, employé comme mère, avec *B. macrantherus* Hack. comme père.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 193, 1932, p. 167.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Bot.*, 78, 1931, p. 339.

Ici encore, les caractères de *B. sterilis* se trouvent dominés, dans l'ensemble, par ceux de l'autre parent, sauf pour les étamines, dont les anthères sont courtes, et d'ailleurs presque vides. A l'examen cytologique, des désordres extrêmes caractérisent les mitoses réductrices.

Hormis la stérilité, ces plantes sont semblables à l'« espèce » *B. Gussonei* Parlat. (lobes de la glumelle inférieure de 4-5^{mm}; chaume velu au sommet, à la naissance de la panicule; rameaux de l'inflorescence étalés, velus, de 2 à 5^{cm} de longueur), au sujet de laquelle nous avons avancé depuis plusieurs années, en nous basant sur divers arguments, d'ordre morphologique, l'hypothèse d'une origine hybride ⁽¹⁾. Les résultats de la présente expérience me paraissent apporter une confirmation directe à cette hypothèse, puisque les plantes issues du croisement *B. sterilis* × *macrantherus* sont morphologiquement indiscernables de *B. Gussonei*. Il paraît vraisemblable, d'autre part, que l'obstacle physiologique de la stérilité n'est peut-être pas insurmontable, comme l'ont montré récemment, pour d'autres plantes, les expériences de divers génétistes.

AGRONOMIE. — *Influence de la trituration des sols agricoles sur la teneur de leur extrait aqueux en principes fertilisants essentiels.* Note de M. **DÉSIRÉ LEROUX**, présentée par M. Émile Schribaux.

Si l'action bienfaisante du travail du sol sur la production des récoltes est constatée par l'homme des champs depuis un temps immémorial, il n'y a guère plus d'un siècle qu'elle retient l'attention des agronomes. Ces derniers ont étudié surtout l'influence de ce travail sur la structure physique du milieu, sur son humidité [Dehérain ⁽²⁾, Blohm ⁽³⁾], sa réaction [Opitz, Ratsack et Göpp ⁽⁴⁾], sur l'activité des phénomènes microbiens dont il est le siège ⁽⁵⁾.

Nous nous sommes proposé d'examiner tout particulièrement l'influence de la trituration du sol sur la teneur de celui-ci en divers principes fertili-

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Bot.*, 78, 1931, p. 336; *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1040.

⁽²⁾ *Ann. agron.*, 22, 1896, p. 449, et 23, 1897, p. 216.

⁽³⁾ *Wiss. Arch. f. Landw.*, A, 1, 1929, p. 642.

⁽⁴⁾ *Landw. Jahrbücher*, 77, 1933, p. 889.

⁽⁵⁾ Voir bibliographie complète dans notre Mémoire, *Ann. agron.*, 4, 1934, p. 176.

sants solubles dans l'eau, et par conséquent très facilement assimilables par les plantes.

Résidu sec	Matières minér. dissoutes	Matières organ. dissoutes	N nitrique.		P ² O ⁵ .		K ² O.	
			I ^(a) .	II ^(b) .	I.	II.	I.	II.

Normanville (Seine-Inférieure) (limon des plateaux).

Calcaire 0,03 pour 100; matières organiques totales 1,93 pour 100; pH 6,5.

Sans trituration...	1515	960	555	100,4	118,3	0,7	1,0	20,3	(^c)
Après » ...	2170	980	1190	103,9	120,1	1,2	1,1	21,5	(^c)

Villepreux (Seine-et-Oise) (limon des plateaux).

Calcaire 0,11 pour 100; matières organiques totales 0,80 pour 100; pH 7,0.

Sans trituration...	2160	1130	1030	252,7	258,1	2,6	2,7	10,5	9,4
Après » ...	2420	1500	920	261,7	267,1	2,6	2,7	10,2	11,1

Combs-la-Ville (Seine-et-Marne) (limon des plateaux).

Calcaire 0,23 pour 100; matières organiques totales 2,25 pour 100; pH 7,1.

Sans trituration...	770	530	240	39,4	43,2	19,7	20,9	25,5	23,3
Après » ...	1035	720	315	43,0	57,3	20,9	22,2	30,4	26,5

Le Vésinet (Seine-et-Oise) (diluvium des vallées).

Calcaire 1,02 pour 100; matières organiques totales 3,04 pour 100; pH 7,0.

Sans trituration...	1840	1015	825	136,2	170,3	7,0	6,9	85,4	61,4
Après » ...	1995	1100	895	166,7	173,8	6,4	7,1	105,6	83,4

Dangu (Eure) (calcaire).

Calcaire 7,13 pour 100; matières organiques totales 1,73 pour 100; pH 7,8.

Sans trituration...	2610	1390	1220	222,2	240,2	7,0	5,9	15,5	14,9
Après » ...	2590	1520	1070	231,2	241,9	7,2	6,9	16,7	24,0

Grand-Andely (Eure) (calcaire).

Calcaire 28,00 pour 100; matières organiques totales 2,83 pour 100; pH 8,1.

Sans trituration...	1000	640	360	57,3	67,2	10,8	10,9	23,0	22,1
Après » ...	1140	760	380	68,1	69,9	10,8	10,9	29,3	26,9

(^a) Après 15 jours. — (^b) Après 45 jours. — (^c) Dosages manqués.

Technique. — Nous avons opéré sur six sols différents dont l'humidité a été portée et maintenue à 20 pour 100, taux voisin de l'optimum. De chacune de ces terres, nous avons pris un échantillon homogène (1200^g) qui a été divisé en deux lots identiques. Un de ces lots a été trituré longuement, l'autre a servi de témoin. Cette trituration qui produisait un émiettement du sol se rapprochant d'un ameublissement très poussé de ce dernier, a été effectuée de façon semblable sur les six terres au moyen d'une spatule (50 mouvements de celle-ci dans divers sens) en évitant tout broyage. Elle a été répétée quotidiennement sur les mêmes lots pendant 45 jours (¹). Au bout des quinze premiers jours et ensuite à la fin de l'expérience, nous avons prélevé un échantillon de chacun des lots mis en œuvre, échantillon dont l'extrait aqueux a été immédiatement préparé par agitation de la terre pendant une heure avec cinq fois son poids d'eau distillée *bouillie* (agitation réalisée au moyen d'un agitateur rotatif, fonctionnant à une vitesse très réduite pour éviter tout phénomène d'usure).

Dans le liquide parfaitement clair, obtenu après décantation, puis filtration à travers une bougie Chamberland, nous avons dosé N nitrique, P^2O^5 , K^2O et à la fin de l'expérience la quantité totale de matières minérales et de matières organiques dissoutes.

Résultats. — Les résultats que nous avons obtenus, exprimés en milligrammes et rapportés à 1^{kg} de terre supposée sèche, sont mentionnés dans le tableau ci-dessus :

Conclusions. — De l'ensemble des résultats précédents, on peut conclure que dans notre expérience : 1^o la trituration a élevé la teneur en électrolytes et en matières organiques solubles, fait en rapport avec l'activité biologique plus intense des sols émiettés (²); 2^o elle a produit une augmentation du taux de K^2O soluble parfois assez marquée, atteignant son maximum dans les sols les plus riches (Vésinet 20^{mg} par kilogramme de terre soit environ 60^{kg} de K^2O par hectare), augmentation en relation avec celle des électrolytes et les déplacements qu'ils provoquent dans le complexe absorbant; 3^o elle n'a pas eu d'influence sensible sur P^2O^5 , la concentration des solutions se trouvant définie par des équilibres qui dépendent du pouvoir de fixation et caractéristiques de chaque sol; 4^o elle a augmenté la production des nitrates, fait constaté naguère par Th. Schloësing et A. Müntz (³) et souvent confirmé depuis.

L'examen des résultats obtenus montre en outre que l'action de la tritu-

(¹) Pendant toute la durée de l'expérience (qui a été effectuée à la température du laboratoire : 18-19°) tous les lots ont été maintenus à l'abri de la dessiccation et d'un apport extérieur (NH^3), mais dans des conditions d'aération suffisantes.

(²) DESIRÉ LEROUX, *Ann. agron.*, 4, 1934, p. 167.

(³) *Comptes rendus*, 89, 1879, p. 1074.

ration a été plus ou moins prononcée pour les diverses terres, et qu'elle ne s'est pas toujours exercée avec la même intensité au début et à la fin de l'expérience.

D'autres faits peuvent encore être constatés, notamment la différente richesse en principes fertilisants solubles des terres utilisées ou l'abaissement du taux de K^2O soluble, avec le temps.

HISTORADIOGRAPHIE. — *Amélioration de la technique.*

Note (1) de M. **ROBERT CASTAGNÉ**, présentée par M. d'Arsonval.

Utilisant les appareils mêmes de P. Lamarque et la technique qu'il a décrits (2), nous avons substitué aux fenêtres d'aluminium qu'il avait employées des fenêtres de lithium métallique. L'absorption massique ainsi diminuée nous a permis de travailler avec des rayons moins pénétrants. La tension a été abaissée de 5 kV à 2 kV, puis 1 kV. L'intensité est constamment égale à 80 milliampères. C'est dans ces conditions que de nouveaux historadiogrammes ont été obtenus. Sous 2 kV, en posant 20 minutes, avec les mêmes émulsions que pour 5 kV, les clichés montrent déjà des détails plus fouillés. Sous 1 kV les temps de pose doivent être de l'ordre de l'heure. Il semble possible d'abaisser encore le voltage.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Comparaison entre l'énergie d'une radiation simple et celle d'un mélange de radiations de même aspect visuel.* Note de M. **ÉMILE HAAS**, présentée par M. Charles Fabry.

Les mélanges de deux couleurs spectrales déterminent une perception identique, à la saturation près, à celle causée par une couleur spectrale pure; mais la question s'est posée de savoir si l'énergie dépensée sur la rétine est la même dans les deux cas.

A priori, la notion des coefficients de visibilité permet de répondre par la négative, mais des expériences directes, telles que celles de M. J. Malassez (3), peuvent sembler préférables.

(1) Séance du 29 juin 1936.

(2) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 684.

(3) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 520.

Ce sont aussi des expériences directes que nous avons entreprises, mais avec un dispositif instrumental sensiblement différent de celui de l'auteur cité.

Deux collimateurs, rectangulairement placés, dont l'un porte deux fentes, envoient trois faisceaux parallèles sur un prisme de Broca à déviation constante, par l'intermédiaire d'un prisme mi-réfléchissant mi-transmetteur. Moyennant une disposition convenable des fentes, on obtient dans le plan focal de la lunette trois spectres, dont deux se recouvrent en hauteur, tout en ayant glissé l'un sur l'autre dans la direction horizontale, et dont le troisième reste non mélangé.

Dans le même plan focal, une fente verticale limite la région des spectres que l'on veut examiner. Sa partie supérieure contient une couleur pure, et sa partie inférieure un mélange, que l'on peut faire varier. L'une et l'autre de ces plages sont exactement contiguës, permettant, en ceci, de bonnes comparaisons photométriques.

On égalise photométriquement la couleur simple et le mélange. L'opération n'est correcte que si l'aire occupée par les trois anneaux oculaires est inférieure à l'aire de la pupille observatrice, ou que si l'aire commune aux trois anneaux est supérieure à la pupille. En fait, c'est la première condition que nous avons réalisée.

Ensuite on substitue une pile thermoélectrique à l'oculaire, de façon que les soudures soient presque au contact de la fente du plan focal, et l'on peut mesurer séparément l'énergie correspondant à la couleur simple et à la couleur composée.

Nous avons choisi, pour les expériences, le jaune voisin de $0^{\mu},588$ pour couleur simple, et, pour le mélange, un rouge de λ légèrement supérieur à $0,656$ et un vert de λ légèrement supérieur à $0,546$. On a opéré en donnant aux deux plages une brillance commune variable avec les expériences, mais le rapport de l'énergie du mélange à l'énergie de la couleur simple est, en moyenne, supérieur à 2.

Il n'est pas impossible que ce rapport soit une fonction de la brillance commune aux deux plages, mais les écarts entre les expériences ne semblent pas assez systématiques pour qu'on puisse l'affirmer dès maintenant.

Nous avons choisi le jaune pour couleur de comparaison, en raison du fait bien connu que le mélange qui le reproduit est à peine moins saturé que le jaune pur. S'il s'agit d'une autre couleur, nous pensons qu'il est correct de l'additionner d'un blanc aussi défini que possible, afin de pouvoir la comparer au mélange. On reste ainsi dans l'esprit de ces recherches, qui

consistent à déterminer les quantités d'énergie correspondant à *une même réponse* de l'organisme.

La principale cause d'erreur de ces expériences est que, si l'on fait la comparaison visuelle avec les mêmes brillances qui donnent de grandes déviations du galvanomètre, la photométrie est médiocre. D'autre part la réduction de la brillance des deux plages dans un rapport commun, pour la partie visuelle de l'opération, peut introduire à la fois des erreurs d'origine mécanique et des erreurs d'origine physiologique.

OPTIQUE VISUELLE. — *Sur la structure optique du corps vitré.*

Note de M. **CHARLES LAPICQUE**, présentée par M. Charles Fabry.

On sait qu'en regardant une source lumineuse étendue (le ciel, une lampe opale etc...) à travers un trou très petit percé dans un écran opaque, trou situé tout près de la cornée, on perçoit très bien les fibres de son propre corps vitré, par l'ombre qu'elles portent sur la rétine. Ces fibres sont de longs cylindres plus ou moins courbés, dans lesquels des boules s'intercalent de place en place; les contours du cylindre sont perçus comme deux lignes sombres, l'axe du cylindre paraît au contraire très brillant. Les ombres sont extrêmement nettes pour les fibres voisines de la rétine, plus estompées pour celles de ces fibres situées près de la capsule postérieure du cristallin ⁽¹⁾. Regardant à travers un trou de 100^µ de diamètre j'ai observé avec attention l'aspect de fibres situées à peu près à mi-chemin entre la cornée et la rétine : leur ombre est très simple, on ne perçoit que deux bandes sombres un peu estompées qui suivent les contours du cylindre. J'ai constaté d'autre part que les fibres ont généralement un diamètre de 50^µ à 100^µ ⁽²⁾; elles avaient donc dans ces expériences un diamètre de même ordre de grandeur que celui du trou éclairé qui servait de source.

On doit admettre que ces fibres du corps vitré ont une transparence parfaite et un indice légèrement différent de celui du liquide qui les baigne ;

(1) Cette proximité plus ou moins grande de la rétine est décelée par l'amplitude plus ou moins grande du mouvement de l'ombre quand on déplace le trou : on peut assez bien localiser une fibre en profondeur.

(2) Pour obtenir ce diamètre, il suffit de faire coïncider l'ombre perçue d'une fibre avec l'image donnée par l'autre œil d'une règle graduée située à distance connue ; puis d'appliquer un facteur de réduction convenable si la fibre est éloignée de la rétine.

qu'elles ont aussi une dispersion très voisine de celle du liquide (car l'ombre n'est nullement colorée). J'ai pensé qu'une tige de verre plongée dans un liquide d'indice très voisin porterait une ombre analogue à celles ci-dessus observées, à condition d'opérer en lumière monochromatique (précaution nécessaire parce que, au voisinage de l'égalité d'indice, le liquide possède une dispersion beaucoup plus forte que le verre). La source était une lampe à décharge dans la vapeur de sodium, placée derrière une fente verticale réglable. Une tige verticale cylindrique de verre taillé, plongée dans une cuve à faces parallèles contenant un liquide d'indice réglable ⁽¹⁾ portait ombre sur un écran de verre dépoli. Un prisme taillé dans le même verre que la tige, plongé dans le liquide à côté de la tige, donnait à chaque instant, par la déviation qu'il imprimait au faisceau ⁽²⁾, la différence d'indice entre la tige et le liquide. J'ai constaté que la tige porte une ombre formée de deux lignes sombres quand son indice est un peu supérieur à celui du liquide; si l'indice de la tige est un peu inférieur, l'aspect est très différent: l'ombre est uniforme, plus pâle, et remplit tout l'intérieur de la projection de la tige. Toute ombre disparaît, naturellement, quand les indices sont bien égaux.

Pour préciser d'avantage, j'ai donné à la fente une largeur égale au diamètre de la tige et j'ai placé la cuve à mi-chemin entre la fente et l'écran dépoli. J'ai constaté dans ces conditions (qui reproduisent celles de l'expérience faite sur l'œil), que l'ombre devient nettement visible pour une différence relative d'indice de $3/10000$ ⁽³⁾; mais que pour avoir un aspect comparable à celui des ombres couramment portées sur la rétine il faut une différence relative d'indice environ 10 fois plus forte que ce minimum.

En rapprochant les observations faites d'une part sur l'œil, d'autre part sur le modèle optique réalisé, on peut conclure ce qui suit :

1° Les fibres du corps vitré, parfaitement transparentes, sont d'un indice supérieur à celui du liquide vitréen.

2° La différence relative d'indice entre les fibres et le liquide peut n'être que de $3/10000$ pour certaines fibres juste perceptibles; toutefois, cette différence relative doit être de l'ordre de $3/1000$ pour la plupart des fibres perçues.

(1) Mélange de sulfure et tétrachlorure de carbone.

(2) Déviation mesurée au goniomètre.

(3) Quotient de la différence d'indice par l'indice; l'indice du verre était en fait 1,520.

On doit enfin signaler que souvent l'ombre portée par une fibre vitréenne est un peu plus complexe que celle ci-dessus décrite et semble correspondre à une structure de la fibre par couches concentriques d'indice différent. Ce point fera l'objet d'études ultérieures.

PHYSIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude interférométrique de la réfraction du sérum sanguin en fonction de la concentration.* Note ⁽¹⁾ de M. R. JONNARD, présentée par M. Paul Portier.

Nous avons entrepris, au moyen de notre réfractomètre interférentiel ⁽²⁾, une étude précise de la variation de l'indice de réfraction du sérum sanguin en fonction de sa concentration, la dilution étant effectuée avec de l'eau distillée.

Étant donné la précision des mesures, permettant de tenir compte de variations de 1 à 2 unités de la sixième décimale, il a été nécessaire de connaître très exactement les concentrations. Pour cela les mesures des volumes des liquides employés ont été faites par pesée au 1/5 de milligramme près, et détermination dans chaque cas de la densité à la température de l'expérience, les pesées étant naturellement affectées des corrections habituelles. Il a été ainsi possible de mesurer au 1/1000 de centimètre cube les volumes, et de connaître les concentrations à 0,1 pour 100 près sur des quantités de liquide de l'ordre du centimètre cube. Au cours d'une série de mesures sur un même échantillon de sérum, la température restait constante à 1/10 de degré près.

Cette étude préliminaire, portant sur 7 sérums humains provenant de sujets en bonne santé apparente, nous a donné, en l'absence de toute dilution, des indices de réfraction très voisins les uns des autres et compris entre 1,349025 et 1,351320, les chiffres classiquement admis comme limites des variations normales étant 1,3490 et 1,3520.

L'influence de la concentration est visible sur le tableau suivant (température comprise entre 18 et 19° pour les différents sérums) :

⁽¹⁾ Séance du 22 juin 1936.

⁽²⁾ R. JONNARD, *C. R. Soc. Biol.*, 122, 30 mai 1936, p. 396.

Sérum.....	100 %.	83,8 %.	77,2 %.	64,2 %.	50 %.	22,2 %.
I.....	1,349936	1,347800	1,347000	1,345290	1,343400	1,339881
II.....	1,349783	1,345420	1,343750	1,342290	1,336500	1,333200
III.....	1,351320	1,347480	1,346582	1,344820	1,340822	1,334673
IV.....	1,349025	1,347350	1,346740	1,345412	1,343921	1,340910
V.....	1,349750	1,346370	1,345121	1,342481	1,349570	1,333820
VI.....	1,349758	1,346377	1,345130	1,342489	1,339601	1,333850
VII.....	1,349860	1,346472	1,345228	1,342547	1,339710	1,333959

On peut faire les constatations suivantes :

1° Les sérums qui, à l'état pur, ont des indices très voisins, se différencient de plus en plus les uns des autres à mesure que la concentration baisse; les graphiques correspondants, à pentes très différentes, paraissent refléter la structure individuelle de ces sérums;

2° Pour tous, dans les limites de C° explorées, la variation de l'indice peut être représentée par une ligne droite. Si ces droites représentatives étaient prolongées vers l'axe des ordonnées, elles viendraient couper celui-ci en des points très différents et parfois très éloignés du point correspondant à l'indice de l'eau pure. Ce dernier fait nous a semblé important, car, théoriquement, c'est surtout aux faibles concentrations que l'on devrait s'attendre à rencontrer une ligne droite. Comme il est nécessaire que pour une concentration nulle, on trouve un indice égal à celui de l'eau pure, il faut penser que, pour des concentrations inférieures à celles envisagées ici, la dilution provoque dans le sérum une modification systématique de la structure physicochimique entraînant une variation non linéaire de l'indice.

Nous avons soumis ce dernier point au contrôle expérimental, en faisant sur quatre sérums de cheval et deux sérums de lapin, une douzaine de déterminations pour chacun d'eux, avec des concentrations comprises entre 0 et 40 pour 100. Dans tous les cas nous avons constaté que le graphique représentatif de l'indice en fonction de la dilution montre pour ces animaux, au voisinage de la concentration 20-30 pour 100, un brusque changement : entre 0 et cette concentration l'indice varie selon une courbe très peu arquée vers l'axe des abscisses. A noter que, souvent (mais non toujours) le sérum présente, au voisinage ou pour des concentrations un peu supérieures à 20 pour 100, un léger trouble correspondant sans doute à la floculation des globulines variées, signalée par Chanoz et Ponthus (¹).

(¹) *C. R. Soc. de Biologie*, 112, 1933, p. 883.

En définitive, l'indice du sérum varie selon une représentation linéaire pour les concentrations comprises entre 100 pour 100 et à peu près 20-30 pour 100. Pour des concentrations plus faibles seulement, la dilution semble entraîner une modification de sa structure physicochimique se traduisant par un changement dans l'allure de la variation de l'indice de réfraction, qui n'est plus relié à la concentration par une relation linéaire.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Un cas de β -glucoside non hydrolysable*. Note de MM. STIG VEIBEL et ERIK NIELSEN, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'émulsine des amandes, comme on le sait, hydrolyse non seulement les β .*d*-glucosides mais aussi d'autres hétérosides, par exemple les β .*d*-galactosides et les α .*L*-arabinosides. D'un autre côté, l'action hydrolysante sur d'autres hétérosides, par exemple les β .*d*-mannosides et les β .*d*-fructosides est tellement faible qu'on se sent disposé à les considérer comme non hydrolysables par l'émulsine. Les nombres proportionnels des vitesses d'hydrolyse des phénol-hétérosides des 5 sucres mentionnés sont 0,29; 0,035; 0,022; 0,00005; 0,00005 ou 1; 0,12; 0,078; 0,0002; 0,0002 (¹).

En considérant plusieurs hétérosides du même sucre on trouve aussi des différences considérables entre les vitesses d'hydrolyse. Par exemple Willstätter et Oppenheimer (²) indiquent que l'hélicoside (hélicine) est hydrolysé 600 fois plus vite que le méthyl- β .*d*-glucoside, ce qui est la plus grande différence de vitesses que nous avons trouvé rapportée jusqu'à présent dans la littérature.

Nous avons préparé le β .*d*-glucoside du triméthylcarbinol et nous avons examiné la vitesse d'hydrolyse de ce premier chaînon dans la série des alcools tertiaires.

Le glucoside a été préparé en partant de l'acétobromoglucose, du triméthylcarbinol et du carbonate d'argent. Le tétracétate du triméthylcarbinol- β .*d*-glucoside cristallise en jolies aiguilles avec P. F. 145-146° (corr.) et $[\alpha]_D^{20} = -19,3^\circ$ (alcool, $c = 1,113$, $\alpha' = -0,430^\circ$).

Le tétracétate a été hydrolysé par le méthylate de sodium, selon

(¹) HELFERICH, *Ergebnisse der Enzymforschung*, 2, 1933, p. 82.

(²) *Ztschr. physiol. Chem.*, 121, 1922, p. 183.

Zemplén et Pascu⁽¹⁾. Le glucoside a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle jusqu'à ce que son point de fusion soit constant, 164-166° (corr.). $[\alpha]_D^{20}$ est $-19,0^\circ$ (eau, $c = 2,548$, $\alpha = -0,970^\circ$).

Une expérience préliminaire ayant montré que la constante d'hydrolyse $[k/e.(\text{sal. f.})]$ sous l'influence de l'émulsine est de l'ordre de grandeur 10^{-4} , nous avons pris pour une nouvelle expérience une solution d'émulsine, contenant 0,8^e environ de ce catalyseur dans 50^{cm}³. Les prélèvements n'ont été faits que toutes les 24 heures.

La méthode employée a été la même que celle décrite par nous antérieurement⁽²⁾, sauf que les prélèvements de 5^{cm}³ ont été additionnés de 5^{cm}³ de carbonate de potassium à 4 pour 100 au lieu de les additionner de 1^{cm}³ de carbonate de potassium à 20 pour 100. Le pH est ainsi porté à 10,5, et le pouvoir rotatoire spécifique des solutions de glucose et des glucosides à ce pH est différent des valeurs à réaction neutre⁽³⁾. Pour le glucose : $[\alpha]_D^{20} = +51,6$ et pour le triméthylcarbinol- β -D-glucoside : $[\alpha]_D^{20} = -20,0$. Le changement de rotation provenant de l'hydrolyse complète du glucoside est alors $0^\circ,565$.

Glucoside 0^m,04; émulsine 0^e,787 dans 50^{cm}³; sal. f. = 0,044; 1^{cm}³ toluène ajouté.

t (min.).	α -gluc.	α -émul.	x .	$c - x$.	$k \cdot 10^4$.
0.....	-1,110"	-0,920"	-	0,565	-
1440.....	-1,100	-0,920	0,010	0,555	5,4
2880.....	-1,085	-0,920	0,025	0,540	6,8
4325.....	-1,075	-0,920	0,035	0,530	6,4
5765.....	-1,055	-0,915	0,050	0,515	7,0
7200.....	-1,040	-0,910	0,060	0,505	6,8
10080.....	-1,005	-0,900	0,085	0,480	7,0
17280.....	-0,920	-0,870	0,140	0,425	7,2

$k/e.(\text{sal. f.}) = 2 \cdot 10^{-4}$.

Le tableau montre qu'il y a eu hydrolyse, mais très lente. La valeur de la constante de vitesse, rapportée à l'unité de l'émulsine, est $2 \cdot 10^{-4}$. Étant donné que les changements de rotation observés sont très petits, l'exactitude de la détermination de la constante n'est pas très grande.

La constante de vitesse de l'hydrolyse des glucosides dépend de la

(1) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 62, 1929, p. 1613.

(2) VEIBEL, *Biochem. Journ.*, 28, 1934, p. 1733.

(3) VEIBEL et ERIKSEN, *Biochem. Journ.*, 30, 1936, p. 163.

concentration en glucoside. Plus grande est la concentration, plus petite est la constante d'hydrolyse, sans que les deux nombres soient inversement proportionnels. D'un autre côté, la constante de vitesse est directement proportionnelle à la concentration et à l'activité du ferment.

Pour comparer les constantes de vitesse de divers glucosides il faudra : 1° que la concentration en glucoside soit la même dans toutes les expériences; 2° que la concentration et l'activité du ferment employé soient connues. Comme concentration du glucoside nous avons choisi 0,04M. Les valeurs de l'expression k/e . (sal. f.) sont alors directement comparables.

Nous avons trouvé pour le méthylglucoside- β k/e . (sal. f.) = $3,9 \cdot 10^{-2}$ si l'on a ajouté du toluène ⁽¹⁾, et nous venons de trouver pour le triméthylcarbinol- β -*D*-glucoside k/e . (sal. f.) = $2 \cdot 10^{-4}$. C'est-à-dire que la vitesse d'hydrolyse du méthylglucoside est à peu près 200 fois plus grande que celle du triméthylcarbinolglucoside. Helferich a trouvé ⁽²⁾ que la constante de vitesse d'hydrolyse des glucosides dits *non hydrolysables* est au maximum environ 1/200 de la constante de vitesse du méthylglucoside, c'est-à-dire la même valeur que nous avons trouvée ici pour le triméthylcarbinolglucoside, qui se range ainsi parmi les glucosides non hydrolysables.

Nous pensons que c'est le premier exemple d'un hétéroside du β -glucose non hydrolysable par l'émulsine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les hématines des cytochromes a*. Note de M. JEAN ROCHE et de M^{lle} MARIE-PHÉRESE BENEVENT, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Depuis que Keilin, reprenant d'anciennes observations de Mac Munn, a défini les caractères des parahématines cellulaires désignées sous le nom de *cytochromes*, la multiplicité de ces corps dans la nature apparaît comme probable. Si le spectre de la plupart des tissus animaux et de quelques microorganismes contient les bandes des cytochromes typiques ($a = 6040$, $b = 5645$, $c = 5550$, $d = 5300-5200$ Å), celui de nombreuses bactéries et de certains tissus d'invertébrés en diffère notablement. Alors que b et c sont parfois fusionnées en b_1 (5570-5580 Å dans le muscle d'Actinies), a peut être soit décalée en a_1 (5870 Å dans certaines levures), soit

(1) VEIBEL et ERIKSEN, *Kgl. d. Vid. Selsk. math. fys. Medd.*, 13, n° 17, 1936.

(2) *Ergebnisse der Enzymforschung*, 11, 1932, p. 82.

dédoublée en a_1 et a_2 (5900 et 6280 Å dans le colibacille, les bactéries acétiques). Le but de cette Note est d'apporter quelques données sur le groupement prosthétique des cytochromes a , a_1 et a_2 .

Les extraits pyridiniques de tissus animaux (muscles cardiaque et squelettique de Mammifère, muscle d'Actinies) ou végétaux (bulbe d'échalotte) et ceux de microorganismes (levures, bactéries acétiques, colibacille) possèdent, après réduction par l'hydrosulfite de sodium ou la cystéine, un spectre d'hémochromogène, que nous avons étudié par spectrophotométrie. Les courbes obtenues présentent, entre autres, une bande sur 5840-5860 Å. Déjà observée par Euler et Fink, Anson et Mirsky, Negelein sur les extraits de cellules contenant du cytochrome a typique (levure de boulangerie, cœur de Cheval), elle a été attribuée par eux à l'hémochromogène dérivant de ce pigment. Nous l'avons décelée dans tous les cas étudiés, que les cellules renferment le dérivé a ou a_1 , lesquels ne coexistent pas. Tout se passe à cet égard comme si ces deux cytochromes avaient un groupement prosthétique très voisin ou identique. L'extrait pyridinique des cellules riches en composés a_1 et a_2 , celui de *Bacterium coli communis* par exemple, présente en outre une absorption dans le rouge comportant deux maxima mal définis, vers 6000-6050 Å et 6200-6250 Å, qui paraissent appartenir à une ou à plusieurs autres hémamines.

Nous avons essayé de préparer l'hémochromogène à bande située vers 5850 Å à partir du muscle cardiaque (Cheval), exceptionnellement riche en cytochrome a . Nous avons repris pour cela une technique mise au point par E. Negelein⁽¹⁾ dans le même but et permettant d'obtenir un hémochromogène caractérisé par une bande à 5870 Å dans le spectre visible et une forte absorption à 4300 Å. Quand on fait subir au procédé original diverses modifications, en particulier en opérant certains temps à 0°, et en ayant soin de conserver toujours dans le milieu une acidité suffisante, il est possible d'isoler du cœur une hématine nouvelle. Le spectre de l'hémochromogène pyridinique qui en dérive présente deux bandes, dont les sommets respectifs occupent 5800 et 5300 Å environ, et une troisième dans l'ultra-violet vers 4250 Å, caractéristique des pigments porphyriques. En milieu hydroacétonique neutre ou très faiblement alcalin, cette hématine se transforme rapidement en celle décrite par Negelein et dont l'hémochromogène

(¹) *Biochem. Zt.*, 266, 1933, p. 412-416. Le produit obtenu par cette méthode est toujours souillé d'hématine ordinaire.

à bande unique dans le spectre visible a été décrit plus haut. Cette dernière qu'il nous a été possible de préparer pure, sans trace de protohématine, est donc un dérivé de la précédente (1).

L'hématine que nous avons préparée nous paraît être celle existant dans les extraits de tissus, où elle est peut-être mélangée à celle de Negelein. Il y a tout lieu, étant donné les faits qui viennent d'être exposés, de la considérer comme le groupement prosthétique du cytochrome *a*, et sans doute aussi du corps *a*, de la même série de parahématines. Le spectre de son hémochromogène et celui du ferment respiratoire de Warburg, établi par voie photochimique dans les levures et les bactéries acétiques (Kubowitz et Haas), présentent une très grande analogie. Ainsi se trouve précisée l'existence d'une relation de constitution entre les cytochromes *a* et le ferment respiratoire, relation que de nombreux faits physiologiques faisaient pressentir sans préjuger de sa nature.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'utilisation des glucides dans le diabète expérimental.* Note (2) de MM. **THÉOPHILE CAHN** et **JACQUES HOUGET**, présentée par M. Richard Fosse.

Des expériences antérieures nous ont montré que des extraits fermentaires de muscles de chiens diabétiques polymérisent le glucose et le glycogène et transforment directement et le glucose et le glycogène en acide lactique (3). Ces résultats nous amenaient à penser que l'animal diabétique utilise les hydrates de carbone tout comme l'animal normal. L'expérience directe devait être faite pour étendre à l'animal les résultats obtenus *in vitro* et pour poursuivre la dégradation des hydrates de carbone au delà du stade acide lactique où elle s'arrête dans nos expériences d'action fermentaire.

Nous avons chez des chiens réalisé la pancréatectomie totale en deux temps. Trois jours après l'ablation de la greffe nous prélevons un échan-

(1) Signalons en outre que nous avons pu obtenir une hématine spectrophotométriquement très voisine de celle de Negelein en fractionnant les produits d'oxydation de la protohématine en solution pyridinique.

(2) Séance du 29 juin 1936.

(3) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 354 et 985.

tillon de sang, un lobe de foie et le muscle vaste externe. Les mêmes prélèvements sont faits après 1 heure à 1 heure 1/2 de contractions déterminées par des chocs d'induction.

L'analyse des prélèvements témoins montre que le muscle diabétique a une teneur en réducteur total et en acide lactique tout à fait du même ordre que le muscle normal. L'acide lactique du sang et du foie se trouve à la même concentration chez l'animal diabétique et chez l'animal normal. Alors que le foie du chien normal renferme souvent 3 à 4 pour 100 de glucides, le foie du diabétique n'en renferme qu'exceptionnellement 1,1 pour 100, les valeurs les plus courantes étant de 0,4 à 0,7 pour 100. La teneur en glucides du muscle diabétique, les teneurs en acide lactique du muscle, du sang et du foie diabétiques étant très comparables à celles de l'animal normal apportent une base solide à l'idée que l'animal diabétique utilise les hydrates de carbone comme l'animal normal. La preuve décisive de ce phénomène nous est fournie par l'analyse des tissus après un travail musculaire.

	Glucides.						Acide lactique.					
	Muscle		Foie		Sang		Muscle		Foie		Sang	
	témoin.	après travail.	témoin.	après travail.	témoin.	après travail.	témoin.	après travail.	témoin.	après travail.	témoin.	après travail.
Normal....	340	26	563	45	81	65	37	23	27	42	20	79
»	458	151	1970	1720	88	85	90	75	66	89	27	31
»	355	78	1100	172	53	52	160	91	22	134	32	71
Diabétique.	622	364	618	685	377	483	81	52	44	63	13	35
» .	485	196	460	528	427	576	178	134	103	153	52	69
» .	608	351	1185	1195	379	460	14	12	»	»	31	56

On peut en effet classer les résultats obtenus en deux catégories. La première, exactement superposable à ce qui se passe chez l'animal normal, montre l'utilisation périphérique des hydrates de carbone au cours du travail musculaire du diabétique : diminution des glucides musculaires, diminution de l'acide lactique musculaire et augmentation de l'acide lactique sanguin et hépatique. La seconde catégorie se différencie complètement de ce que l'on observe chez l'animal normal : on note en effet une très forte augmentation de la glycémie et l'augmentation du glycogène hépatique au lieu de sa fonte habituelle. Ces résultats montrent qu'au cours d'une augmentation de l'activité métabolique il y a, dans l'organisme diabétique, une formation intense de glucides.

En conclusion l'animal diabétique, tout comme l'animal normal, accumule des réserves d'hydrates de carbone dans ses muscles, les utilise au cours du travail en les transformant en acide lactique qui est oxydé *in situ* ou transporté au foie. Du point de vue de l'utilisation périphérique des glucides on peut dire que l'animal diabétique est un animal normal. Contrairement à l'animal normal, le diabétique ne met en réserve dans son foie que de faibles quantités d'hydrates de carbone; c'est peut-être pour cette raison qu'il est incapable de maîtriser les glucides formés constamment au cours de son métabolisme, défaillance qui se traduit par l'hyperglycémie et la glucosurie.

IMMUNOLOGIE. — *Sur un nouveau procédé de vaccination charbonneuse.*

Note de MM. **GASTON RAMON** et **ANDRÉ STAUB**, présentée par M. Félix Mesnil.

Cherchant à appliquer à la vaccination charbonneuse la méthode que l'un de nous a fait connaître dès 1925 et qui consiste à additionner les anatoxines de substances non spécifiques, ou à les enrober dans des corps gras, dans le but d'augmenter la production des antitoxines, nous avons montré qu'une seule injection de vaccin charbonneux incorporé, par exemple dans la lanoline, procure aux animaux une immunité stable et de longue durée⁽¹⁾. Bien que très efficace, ce mode de vaccination n'est pas sans présenter quelques inconvénients dans son application pratique : difficulté de préparation et emploi peu commode du vaccin enrobé, du fait du manque de fluidité de l'excipient.

Aussi avons-nous établi, après de nombreux essais portant, à l'heure actuelle, sur plus d'une centaine de moutons, une nouvelle formule de vaccination charbonneuse qui présente, sur la méthode pastorienne classique et sur des procédés plus récents, de sérieux avantages.

Selon le principe qui nous a guidés en matière d'immunisation antitoxique, nous avons ajouté au vaccin charbonneux, au cours de nos nouveaux essais, tantôt de la gélose, tantôt de l'alun, tantôt ces deux substances à la fois.

(¹) G. RAMON et A. STAUB, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 241; *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 1073.

Notre vaccin est préparé à partir d'une culture richement sporulée de la bactériodie charbonneuse amenée au degré d'atténuation correspondant au *premier vaccin* de Pasteur, Chamberland et Roux, que l'on additionne soit de gélose dans la proportion de 2 pour 1000, soit d'alun dans la proportion de 1 pour 100 ou de 3 pour 100, soit de gélose et d'alun aux mêmes taux. Ce vaccin est inoculé dans le tissu conjonctif sous-cutané (face interne de la cuisse) des moutons sous le volume de 0^{cm³}, 25 (¹).

Dans l'un de nos essais dont nous donnons ci-après les conditions de réalisation et les résultats, dix moutons âgés de 5 à 6 mois ont reçu l'injection unique (0^{cm³}, 25) du vaccin sous différentes formes. Les réactions qui suivent cette injection sont variables : réactions générales rares présentant un caractère individuel, réactions locales au point d'inoculation apparaissant après 48 heures et consistant en un léger empâtement formant, dans la suite, un nodule du volume d'un grain de blé à celui d'un petit pois, quelquefois d'une noisette, qui disparaît plus ou moins vite. Au bout d'un temps variable, 4 jours, 6 jours, 8 jours après cette vaccination, les animaux ainsi vaccinés ont été éprouvés au moyen d'une injection de bactériodies virulentes.

Composition du vaccin.	Numéro des moutons.	Délai entre vaccination et épreuve.	Résultats de l'épreuve.
		jours	
Vaccin gélosé.....	{ 61	8	Pas de réaction générale, survie
	{ 62	8	Id.
Vaccin gélosé 1 pour 100 alun .	63	8	Id.
Vaccin gélosé 3 pour 100 alun .	64	8	Id.
Vaccin gélosé.....	{ 65	6	Id.
	{ 66	6	Id.
Vaccin gélosé 1 pour 100 alun .	67	6	Id.
Vaccin gélosé 3 pour 100 alun .	68	6	Id.
Vaccin gélosé.....	69	4	Réaction générale fugace, survie
Vaccin gélosé 1 pour 100 alun .	70	4	Réaction générale fugace, survie
Mouton témoin.....	49	—	Mort en 2 jours 1/2

(¹) Dans la méthode pastorienne (inoculations successives du premier et du deuxième vaccin) comme dans les procédés qui en dérivent, la dose utilisée est, en général, de 1/8 de centicube. Mais nous savons par expérience personnelle que, dans la pratique vétérinaire, lorsque l'on effectue de nombreuses vaccinations, si la plupart des animaux reçoivent cette dose, certains n'en reçoivent qu'une minime fraction. C'est cette considération et d'autre part l'intention d'obtenir une immunité d'un degré aussi élevé que possible qui nous ont incités à doubler, en volume la dose vaccinale.

Ainsi, dès le cinquième jour après l'injection unique de vaccin, l'immunité est déjà effective; les moutons éprouvés quatre jours après leur vaccination sont en effet capables de résister à une infection expérimentale qui tue sûrement l'animal témoin non vacciné (¹), ils présentent seulement à la suite de l'épreuve, une réaction générale qui se traduit par une simple élévation de température pouvant durer 48 heures sans autres troubles apparents. Les moutons éprouvés 6 à 8 jours après la vaccination sont parfaitement résistants.

Nous soulignerons ici la précocité de l'installation de l'immunité anti-charbonneuse ainsi obtenue. Une précocité aussi grande est très importante du point de vue pratique; elle offre par ailleurs un intérêt théorique certain sur lequel nous reviendrons.

Ajoutons que plusieurs essais semblables à celui que nous venons de rapporter ont abouti aux mêmes résultats. De plus, d'autres essais nous ont montré que 6 et 8 mois après la vaccination, les animaux sont encore efficacement protégés contre l'infection expérimentale (²).

A la suite de ces essais, nous avons adopté, pour la pratique courante, la formule de l'injection unique du vaccin gélosé additionné d'alun (1 pour 100), qui est commode à appliquer et qui, tout en se montrant inoffensive, est capable de conférer au mouton une immunité très précoce, solide et durable contre l'infection charbonneuse.

La séance est levée à 16^h 10^m.

E. P.

(¹) A chacun de nos essais, nous avons inoculé la même dose de bactériidies virulentes à un animal témoin et toujours les témoins sont morts dans un délai variant de 36 heures à 2 jours et demi.

(²) Des moutons ainsi vaccinés ont pu dans la suite recevoir impunément de grandes quantités de bactériidies virulentes sous la peau puis dans les veines.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1936.

Un savant français; Pierre Duhem, par HÉLÈNE PIERRE-DUHEM. Paris, Librairie Plon, 1936; 1 vol. 19^{cm}.

Promenade Récréative au Pays d'Einstein, par M. VOLBERG. Paris, Gauthier-Villars, 1936; 1 fasc. 24^{cm}.

Faune de France, par CH. JOYEUX et J. G. BAER. Paris, Librairie Paul Lechevalier et Fils, 1936; 1 vol. 25^{cm}, 5.

Les Fleurs de Jardins, par A. GUILLAUMIN, tome IV. Paris, Paul Lechevalier, 1936; 1 vol. 16^{cm}.

Livre Jubilaire de M. Eugène-Louis Bouvier. Paris, Firmin-Didot et C^{ie}, 1936; 1 vol. 28^{cm}, 5.

La Chance et les Jeux de Hasard, par MARCEL BOLL. Paris, Larousse, 1936; 1 vol. 20^{cm}, 5.

Les Travaux du Bureau scientifique nomographique de Moscou, par NIL GLAGOLEFF, extrait de l'*Enseignement mathématique*, XXXIV^e Année, 1935, nos 5-6. Paris, Gauthier-Villars, et Genève, Georg et C^{ie}, 1935.

La morphogenèse et les progrès récents de la biologie, par M. CAULLERY, Extrait de la *Revue suisse de Zoologie*, tome XLIII, n^o 16, Genève, Albert Kunding, 1936.

ERRATA.

(Séance du 27 avril 1936.)

Note de M. *Étienne Vassy*, Influence de la température sur le spectre d'absorption de l'ozone :

Page 1427, ligne avant le tableau, *au lieu de* à $+ 20^{\circ}$ à celui à $- 80^{\circ}$, *lire* à $- 80^{\circ}$ à celui à $+ 20^{\circ}$.

(Séance du 29 juin 1936.)

Note de M. *Georges Giraud*, Sur une classe générale d'équations à intégrales principales ;

Page 2125, ligne 1 de la note ⁽¹⁾, *au lieu de* 53, 1936, p. 140, *lire* 53, 1936, p. 1-40.

